STEREOISOMERIE UND KOORDINATIONSCHEMIE VON PHOSPHINOTHIOFORMAMIDEN, -THIOFORMIMIDOESTERN UND -THIOFORMIMIDATEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ANDREAS BRUNS

aus Spenge/Westfalen

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547617_0009

STEREOISOMERIE UND KOORDINATIONSCHEMIE VON PHOSPHINOTHIOFORMAMIDEN, -THIOFORMIMIDOESTERN UND -THIOFORMIMIDATEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ANDREAS BRUNS

aus Spenge/Westfalen

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	19. Dezember 1984
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. U. Kunze
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. U. Kunze
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Udo Kunze
möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen
Anregungen und Diskussionen sowie sein stetes Interesse
sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. D. Rehder, Universität Hamburg, danke ich für die Aufnahme und Diskussion der ^{55}Mn-NMR-Spektren und Herrn Dr. H. Förster, Fa. Bruker Karlsruhe, für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren. Herrn Dr. K. Albert gilt mein Dank für Diskussionsbeiträge zu den Festkörper-NMR-Spektren.

Herrn Dr. W. Hiller danke ich herzlich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Besonders möchte ich meinem Kollegen, Herrn Dipl. Chem. H. Mayer, und meiner Kollegin, Frl. Dipl. Chem. P. Neese, sowie den Angestellten des Instituts für Organische Chemie, namentlich Herrn B. Maier, Frau H. Clement und Herrn R. Bretthauer für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren danken.

Ferner danke ich den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn G. Farag, Frl. A. Kretlow, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich für die gute Zusammenarbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	6
1.	Untersuchungen zur E/Z-Isomerie phosphinsubstituierter Thioamide und Thioimidoester	6
1.1	Darstellung sekundärer und tertiärer Phosphinothioformamide und der bindungsisomeren Thioformimidoester	6
1.2	IR-Spektren	10
1.3	NMR-Spektren	15
1.3.1	^{1}H-NMR-Spektren	15
1.3.2	Solvens- und temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Untersuchungen	23
1.3.3	^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren	27
1.3.4	^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren	33
1.3.5	^{13}C- und ^{31}P-NMR-Festkörperspektren	34
1.4	Röntgenstrukturanalysen	41
1.4.1	Kristallstruktur von 1-(Diphenylthiophosphoryl)-N,N-dimethylthioformamid (1a)	41
1.4.2	Kristallstruktur des S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-methylthioformimidoesters (6a)	43
2.	Koordinationschemie der tertiären Phosphinothioformamide und der isomeren Thioformimidoester	46
2.1	Darstellung und Eigenschaften von Halogentricarbonylmangan- und -rhenium-Chelatkomplexen	46

2.2 Molekülspektren und Diskussion der E/Z-Isomerie 48
2.2.1 IR-Spektren 48
2.2.2 ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 53
2.2.3 ^{55}Mn-NMR-Spektren 59
3. Untersuchungen zur CO-Substitution an Phosphinothioformimidat-Carbonylkomplexen des Mangans und Rheniums 64
3.1 Darstellung und Eigenschaften von phosphinsubstituierten Mangan- und Rheniumthioformimidat-Komplexen 64
3.2 Diskussion des stereochemischen Verlaufs der Substitutionsreaktion 68
3.3 Molekülspektren 72
3.3.1 IR-Spektren 72
3.3.2 ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 77
3.3.3 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren 83
3.3.4 ^{55}Mn-NMR-Spektren 87
EXPERIMENTELLER TEIL 91
1. Allgemeine Vorbemerkungen 91
1.1 Arbeitstechnik 91
1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 91
1.3 Bemerkungen zu den Analysen 92
1.4 Bemerkungen zu den Massenspektren 92
1.5 NMR-Parameter 93
1.6 Verwendete Spektrometer und Diffraktometer 93
2. Darstellung sekundärer und tertiärer Phosphinothioformamide und der bindungsisomeren Thioformimidoester 94

2.1 Darstellung der tertiären Phosphinothioformamide, $Ph_2PC(S)NR^1R^2$ (1: R^1, R^2 = Me; 2: R^1 = Ph, R^2 = Me) 94

2.2 Darstellung neuer sekundärer Phosphinothioformamide, $R_2PC(S)NHR'$ (3: R = Cy, R' = Ph; 4: R = Ph, R' = Bz) 95

2.3 Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)-2-phenyl-N-methylthioacetamid (5) 95

2.4 Darstellung der Phosphinothioformimidoester, $Ph_2PC(NR^1)SR^2$ (6: R^1, R^2 = Me; 7: R^1 = Me, R^2 = Et; 8: R^1 = Ph, R^2 = Me; 9: R^1 = Bz, R^2 = Me) 96

2.5 Darstellung der Phosphinsulfid-Derivate, $Ph_2P(S)C(S)NR^1R^2$ (1a: R^1, R^2 = Me; 2a: R^1 = Ph, R^2 = Me) und $Ph_2P(S)C(NR^1)SR^2$ (6a: R^1, R^2 = Me; 7a: R^1 = Me, R^2 = Et; 8a: R^1 = Ph, R^2 = Me; 9a: R^1 = Bz, R^2 = Me)... 98

2.6 Darstellung von 1-(Diphenylphosphoryl)-N,N-dimethylthioformamid (1b) 100

2.7 Darstellung des S-Methyl-1-(diphenylphosphoryl)-N-methylthioformimidoesters (6b) 100

3. Darstellung von Halogentricarbonylmangan- und -rhenium-Chelatkomplexen 101

3.1 Komplexe mit tertiären Phosphinothioformamid-Liganden, fac-$(CO)_3X\overline{MPPh_2C(S)}NR^1R^2$ (M = Mn: X = Cl, Br, I; M = Re: X = Br; R^1, R^2 = Me (10a-d) und R^1 = Ph, R^2 = Me (11a-d)) 101

3.2 Komplexe mit Phosphinothioformimidoester-Liganden, fac-$(CO)_3X\overline{MPPh_2C(NR^1)SR^2}$ (M = Mn: X = Cl, Br, I; M = Re: X = Br; R^1, R^2 = Me (12a-d) und R^1 = Ph, R^2 = Me (13a-d)) 104

3.3 Darstellung des verbrückten Zweikern-Komplexes Di-μ-bromo-hexacarbonyl[μ-(S,P)-1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid]dirhenium(I) (14) 107

4. Darstellung von phosphinsubstituierten Mangan- und Rhenium-Phosphinothioformimidat-Komplexen 108

4.1 Darstellung der monosubstituierten fac-Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe, $(CO)_3(L)\overline{MSC(NR)}PPh_2$ (M = Mn, R = Me: L = PEt_3, $MePPh_2$, $ClPPh_2$, $HPPh_2$, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ (17a-22a); M = Mn, R = Ph: L = $P(OMe)_3$ (24a); M = Re, R = Me: L = PPh_3, $P(OMe)_3$ (25a, 26a)) 108

4.2 Darstellung der monosubstituierten mer-Tricarbonylmangan-Komplexe, $(CO)_3(L)\overline{MnSC(NR)}PPh_2$ (R = Me: L = PPh_3, PCy_3, PEt_3, $MePPh_2$, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ (15b-18b, 21b, 22b); R = Ph: L = PPh_3, $P(OMe)_3$ (23b, 24b)) 111

4.3 Darstellung des disubstituierten Mangan-Komplexes a,b-Dicarbonyl-d,c[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P]-e,f-bis(trimethylphosphit)mangan(I) (27) 114

5. Röntgenstrukturanalysen von 1a und 6a 115

5.1 Kristallstruktur von $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$ (1a) 115

5.2 Kristallstruktur von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a) 116

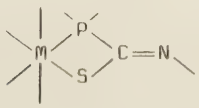
LITERATURVERZEICHNIS 118

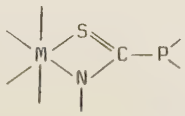
ZUSAMMENFASSUNG 131

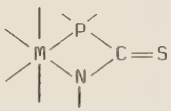
E I N L E I T U N G

Phosphino(thio)formamide, $R_2PC(X)NHR'$ (X = S, O), und die davon abgeleiteten (Thio)formimidat-Anionen haben sich als vielseitige Liganden zur Komplexierung von Metallen niedriger und höherer Oxidationsstufen in unterschiedlichen Konfigurationen erwiesen. So wurden Untersuchungen an quadratisch-planaren (Rhodium, Iridium, Platin)[1-5], tetraedrischen (Eisen)[6,7], quadratisch-pyramidalen (Molybdän, Wolfram)[8,9] und oktaedrischen (Mangan, Rhenium)[7,10-14] Systemen durchgeführt. Die Phosphino(thio)formamide gehören zur Klasse der "heteroallylischen" Liganden des Typs $[X\text{-}C(Y)\text{-}Z]^{n-}$ (n = 0,1,2) mit X,Y,Z = N,O,P,S u.a., von denen die Dithiocarbamate, $R_2NCS_2^-$, Xanthogenate, $ROCS_2^-$, und Thioxanthogenate, $RSCS_2^-$, seit langem bekannt sind und bis auf wenige Ausnahmen[15] die S,S-Koordination verwirklichen[16-21].

Im Gegensatz dazu fungieren die Phosphinodithioformiate, $R_2PCS_2^-$, vorzugsweise als ambidente, P,S-koordinierende Chelatliganden[22-26]. Diese Koordinationsform ist auch in den Phosphinothioformamid-Komplexen die Regel, während S,N-Koordination bisher nur bei den entsprechenden Phosphinoxid- und Phosphinsulfid-Komplexen[9] gefunden wurde.







Bindungsisomere mit P,N- und S,N-Koordination konnten dagegen

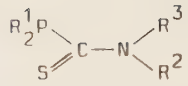
erst kürzlich an zweikernigen Molybdän-Komplexen mit Mo-Mo-Bindung nachgewiesen werden[27]. Die dreizähnige N,P,S-Koordination ist nur mit verbrückender Funktion in mehrkernigen Komplexen möglich[3,28]. Nach dem Frost-Pearson-Konzept[29,30] sind die Lewis-Säure-Base-Paare "hart-hart" bzw. "weich-weich" besonders stabil, womit die Bevorzugung der Donoratome Phosphor und Schwefel (weiche Lewis-Basen) gegenüber Stickstoff bei der Komplexbildung von Metallen niedriger Oxidationsstufe (weiche Lewis-Säuren) verständlich wird.

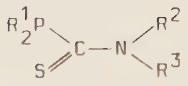
Ambidente Chelatliganden finden bei einer Vielzahl von Prozessen Verwendung. So sind nach Gal[22,23] und Thewissen[31,32] Rhodium(I)- und Iridium(I)-Phosphinothioformamid-Komplexe zur reversiblen Aufnahme von Sauerstoff in der Lage und können als Modellsysteme in der Katalyse dienen. Ebenso wirken auf einem Polystyrolträger fixierte Molybdän(V)-Dithioformiat-Komplexe als Katalysatoren bei Oxidationsvorgängen wie der Umwandlung von Dimethylsulfoxid in Dimethylsulfon[33]. Phosphorsäureesterderivate von (Thio)amiden und (Thio)carbamaten genügen den Bedingungen der Schraderschen Acyl-Regel[34,35] und kommen in den verschiedensten Varianten im Pflanzenschutz zum Einsatz[36,37].

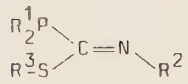
Bei den bisher verwendeten Phosphinothioformamid-Chelatliganden handelt es sich ausnahmslos um die von Issleib und Harzfeld[38] erstmals beschriebenen sekundären Thioamide. Die davon abgeleiteten anionischen Liganden werden entweder durch basenkatalysierte Deprotonierung oder nach der "Silylmethode" aus N-silylierten Thioamiden gewonnen[10,40]. Sekundäre Phosphinothioformamide lassen sich durch Addition von Diorganophosphinen an Isothiocyanate darstellen. Nach dem gleichen

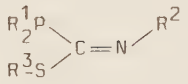
Additions- bzw. Insertionsschema verläuft die Synthese von N-trimethylsilyl- und N-organozink-substituierten, tertiären Phosphinothioformamiden[40-42]. Die von Dahl[43] beschriebene Aminolyse von Thiophosphoryldithioformiaten ermöglicht nicht den Zugang zu beliebig substituierten tertiären Phosphinothioformamiden; so sind beispielsweise die N-Arylderivate auf diesem Weg nicht erhältlich. Die zu den tertiären Phosphinothioformamiden bindungsisomeren Phosphinothioformimidoester wurden bisher kaum beschrieben[38] und als Komplexliganden nur durch Alkylierung des metallkoordinierten Phosphinothioformimidat-Anions nachgewiesen[44].

Im Rahmen der Diplomarbeit[45,46] wurden Phosphinothioformimidoester näher untersucht sowie ein allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese tertiärer Phosphinothioformamide entwickelt, das auf der Reaktion von N,N-disubstituierten Thiocarbamoylchloriden, $R_2NC(S)Cl$, mit Lithiumdiorganophosphiden beruht. Diese Methode wurde kürzlich auch von Becker[47,48] zur Darstellung P-silylsubstituierter tertiärer Phosphinothioformamide verwendet. Bei eingehenden ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an sekundären Diphenylphosphinothioformamiden, den davon abgeleiteten Phosphinoxiden bzw. -sulfiden und den entsprechenden Chelat-Komplexen konnte ebensowenig wie für die tertiären Phosphinothioformamide und -thioformimidoester das Vorliegen von E/Z-Isomeren nachgewiesen werden[10,44-50]. Im Gegensatz dazu haben Walter und andere[51-62] in zahlreichen Arbeiten über die E/Z-Isomerie an Thiocarbonsäureamiden und -imiden berichtet.







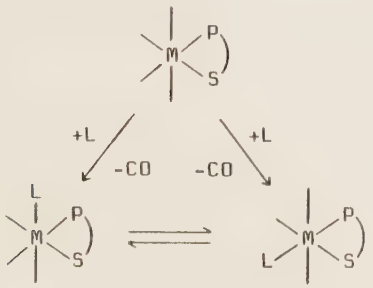


(Z) (E)

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, das stereochemische Verhalten der tertiären Phosphinothioformamide und der bindungsisomeren Thioformimidoester in Bezug auf die Koordinationserweiterung am Phosphor durch Verschwefelung, Oxidation und Komplexierung zu untersuchen. Zur Strukturaufklärung werden überwiegend NMR-spektroskopische Methoden angewandt. Von einigen Verbindungen wurden ^{13}C- und ^{31}P-Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen, um mögliche Konformationsunterschiede im festen und gelösten Zustand nachzuweisen. Die spektroskopischen Ergebnisse werden anhand zweier Röntgenstrukturanalysen abgesichert.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit soll das Verhalten der bekannten Phosphinothioformimidat-Komplexe[10,14,49,63] $(CO)_4\overline{MSC(NR)PPh_2}$ (M = Mn, Re) gegenüber Phosphin-Substituenten geprüft werden. Im Unterschied zu P,P-, S,S-, S,N- und N,N-Chelatkomplexen[63-74] wurden an derartigen P,S-koordinierten Chelatsystemen bisher keine gezielten Substitutionsversuche durchgeführt. Von besonderem Interesse ist dabei der sterische und elektronische Einfluß der neu eintretenden Liganden[75,76] auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion,

bei der die Ausbildung von facialen und meridionalen Isomeren möglich ist.



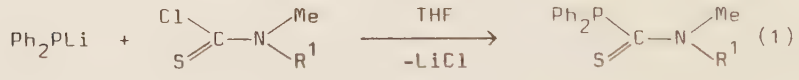
Mit Hilfe der ^{55}Mn-NMR-Spektroskopie sollen die unterschiedlichen Substituenten-Einflüsse auf die elektronischen Verhältnisse am Zentralatom der Tricarbonylmangan-Komplexe mit neutralen und anionischen Chelatliganden nachgewiesen werden.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Untersuchungen zur E/Z-Isomerie phosphinsubstituierter Thioamide und Thioimidoester

1.1 Darstellung sekundärer und tertiärer Phosphinothioformamide und der bindungsisomeren Thioformimidoester

Als allgemein anwendbarer Syntheseweg zu tertiären Phosphinothioformamiden bietet sich die Umsetzung von N,N-disubstituierten Thiocarbamoylchloriden mit Alkaliphosphiden an[45-47,78].



(1)

1: R^1 = Me[a)]
2: R^1 = Ph

1 und 2 erhält man aus Methanol als gelbe bis gelborange, luftstabile Kristalle, die sich in polaren Solvenzien gut lösen.

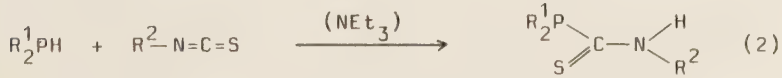
Die eingesetzten Thiocarbamoylchloride sind grundsätzlich durch Umsetzung sekundärer Amine mit Thiophosgen[79], durch Chlorierung von Thiuramdisulfiden[80] oder S-Silyl-dithiocar-

---

a) Im Text werden folgende Abkürzungen benützt:
Bz = Benzyl, n-Bu = n-Butyl, Cy = Cyclohexyl, Et = Ethyl, Me = Methyl, Ph = Phenyl.

bamaten[81] und durch Chlorierung von N,N-disubstituierten Thioformamiden[82] erhältlich. Die letztgenannte Methode hat sich als präparativ günstig erwiesen. Dabei ist die direkte Chlorierung der Verwendung von Sulfurylchlorid vorzuziehen, weil das entstehende Schwefeldioxid offensichtlich die Bildung von Carbamoylchloriden als Verunreinigung begünstigt. Es empfiehlt sich, die Chlorierung NMR-spektroskopisch zu kontrollieren, um eine Weiterreaktion zu N-Trichlormethylaminen bzw. den isomeren Imoniumalzen[83] zu vermeiden.

Isothiocyanate greifen als 1,2-dipolare Moleküle leicht P-H-[38], P-Si-[40,41] und P-Zn-Bindungen[42] an. Dabei bilden sich als 1:1-Insertionsprodukte die sekundären Phosphinothioformamide bzw. die N-Organosilyl- und N-Organozink-Derivate.



(2)

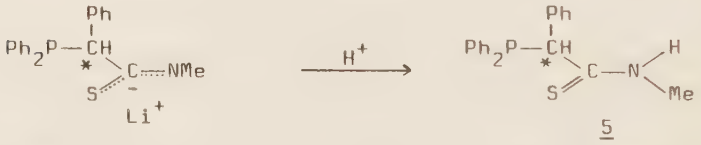
3: R^1 = Cy, R^2 = Ph
4: R^1 = Ph, R^2 = Bz

Zur Darstellung von 4 ist der Zusatz katalytischer Mengen Triethylamin erforderlich. Die Verbindungen fallen nach der Umkristallisation aus Methanol als gelborange (3) bzw. blaßgelbe (4), luftstabile Nadeln an, die in polaren Solvenzien gut löslich sind. Während 4 bisher nicht bekannt war, wurde 3 bereits von Issleib[38] ohne nähere Angabe von spektroskopischen Daten erwähnt.

Über die Addition von Phosphonyl-Carbanionen, $[(RO)_2P(O)CHR']^-$, an Isothiocyanat und andere Heteroallene (CS_2, COS) haben einige Autoren berichtet[84-86]. Dagegen wurden Phosphino-Carbanionen

bisher nur als Komplexliganden[87] sowie bei Reaktionen mit Ketonen[88] und Fulvenen[89,90] verwendet. Die Versuche zur Umsetzung des Diphenylphosphinomethanids mit Isothiocyanat führten nicht zum gewünschten Produkt. Im Gegensatz dazu gelang durch Verwendung des α-Carbanions von Benzyldiphenylphosphin erstmals die Synthese eines Diphenylphosphinothioacetamids.

$$[Ph_2P\text{-}\underline{C}HPh]^-Li^+\cdot TMEDA + Me\text{-}N{=}C{=}S \xrightarrow{\text{Toluol}}$$



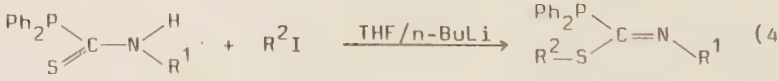
(3)

5

(TMEDA = Tetramethylethylendiamin, $Me_2N(CH_2)_2NMe_2$)

Nach Waschen mit Methanol und n-Hexan erhält man 5 als analysenreine, farblose Festsubstanz, die in polaren Solvenzien mäßig bis gut löslich ist. Da 5 am Methylenkohlenstoff ein Chiralitätszentrum besitzt, ist hiermit grundsätzlich ein Weg zur Darstellung optisch aktiver Komplexe geöffnet.

Die S-Alkyl-diphenylphosphinothioformimidoester sind durch Deprotonierung der sekundären Thioformamide mit n-Butyllithium und Alkylierung mit Methyl- bzw. Ethyliodid zugänglich[45,46,78].



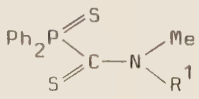
(4)

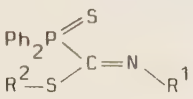
6: $R^1 = R^2 = Me$
7: $R^1 = Me$, $R^2 = Et$
8: $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$
9: $R^1 = Bz$, $R^2 = Me$

Nach säulenchromatographischer Vorreinigung und anschließender

Umkristallisation aus n-Hexan fallen 6-9 als farblose bis blaßgelbe Kristalle an.

Zur Darstellung der Phosphinsulfid-Derivate werden 1, 2 und 6-9 in siedendem Benzol mit elementarem Schwefel umgesetzt[78,91].



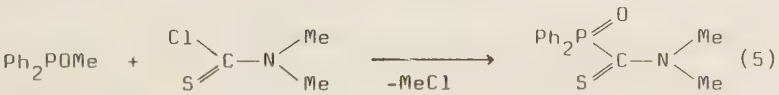


1a: R^1 = Me
2a: R^1 = Ph

6a: R^1 = R^2 = Me
7a: R^1 = Me, R^2 = Et
8a: R^1 = Ph, R^2 = Me
9a: R^1 = Bz, R^2 = Me

Durch Umkristallisation aus Methanol (1a, 2a) bzw. n-Hexan (6a-9a) lassen sich die Phosphinsulfide als intensiv gelbe (1a, 2a) bzw. farblose (6a, 7a, 9a), luftstabile Nadeln isolieren, während 8a nur als blaßgelbes Öl erhältlich ist.

Da die direkte Oxidation am Phosphor oft unkontrolliert verläuft, wurde das tiefgelbe Phosphinoxid 1b durch Arbusov-Reaktion[92] des Methylphosphinits Ph_2POMe mit $Me_2NC(S)Cl$ dargestellt[78,91].

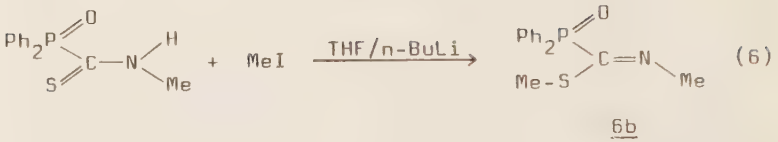


(5)

1b

Das Phosphinoxid 6b ist durch Alkylierung des entsprechenden sekundären Phosphinoxids[6,11,93,94] unter Zusatz von n-Butyllithium erhältlich[78]. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus n-Hexan erhält man 6b in

Form farbloser Nadeln.



6b (6)

Alternativ wäre eine Arbusov-Reaktion von Methylphosphinit mit dem Iminokohlensäure-thioesterchlorid MeN=C(Cl)SMe[95] denkbar.

1.2 IR-Spektren

Die Phosphinothioformamide und -thioformimidoester weisen das Viermassensystem N-C(S)-P auf, für das drei Valenzschwingungen zu erwarten sind[96]. Die inneren Molekülschwingungen können infolge starker Kopplungen nicht diskreten Gruppen zugeordnet werden. Sie entsprechen den Grundschwingungen in Thioacylamiden, für die Jensen und Nielsen[97] die Bezeichnung A-G eingeführt haben. Bei Phosphinothioformamiden haben sich die B- (1580-1480 cm^{-1}) und C-Banden (1390-1300 cm^{-1}; im folgenden mit ν_1, ν_2(NCS) bezeichnet) als besonders geeignet zur Ermittlung des Bindungsgrades und der Metallkoordination erwiesen[10] (vgl. Tab. 1 und Abb. 1-4). Die Thioamid-D-Bande (980-890 cm^{-1}) ist weniger charakteristisch, da sie oft mit geringer Intensität und wechselnder Frequenz erscheint. Die A-Bande (>1600 cm^{-1}) tritt nur in primären Thioamiden auf und entspricht im wesentlichen der symmetrischen NH_2-Deformationsschwingung. Auf die eigentlichen Substituentenschwingungen (N-R, $-PR_2$) soll nicht näher eingegangen werden, da sie bereits ausführlich in der Literatur[98,99] diskutiert wurden.

Tab. 1. IR-Daten der Phosphinothioformamide und -thioformimidoester 1-9, 1a, 2a, 6a-9a, 1b und 6b (fest, KBr; in Klammern: Werte in Tetrachlorethylen-Lösung).

	ν_1(NCS)	ν_2(NCS)	ν(P=X; X=S,O)	ν(N-H)
1	1479 s	1377 s		
2	1486 s	1355 s		
3	1495 s	1329 s		3200 s (b)
4	1489 vs	1379 s		3329 s
5	1536 vs	1377 s		3220 s (b)
6	1568 vs			
7	1570 vs			
8	1565 m			
9	1572 vs			
1a	1500 m	1380 m	650 vs	
2a	1478 ms	1364 s	650 ms	
6a	1567 m (1570 m (Z); 1586 m (E))		648 s	
7a	1565 s (1566 m (Z); 1586 m (E))		648 s	
8a	1560 s (1564 m (Z); 1583 m (E))		650 ms	
9a	1547 m (1560 sh (Z); 1570 m (E))		658 s	
1b	1501 ms	1389 s	1185 vs	
6b	1565 ms		1203 s	

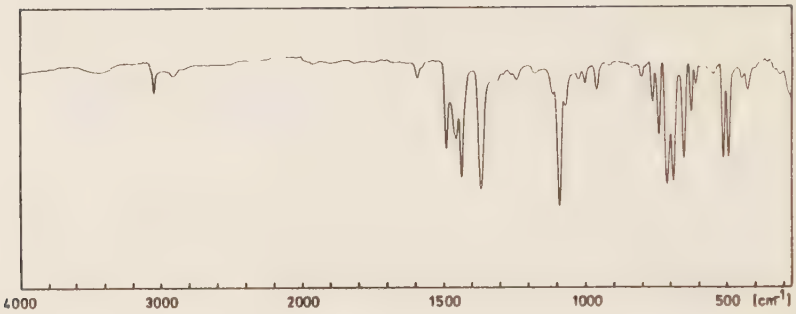


Abb. 1. IR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(S)NMePh$ (2a) (fest, KBr).

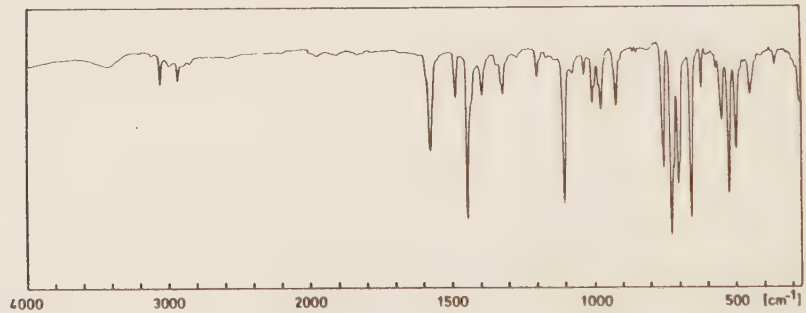


Abb. 2. IR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a) (fest, KBr)

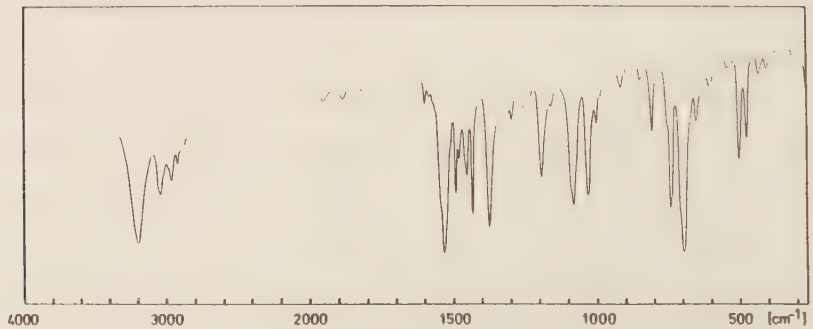
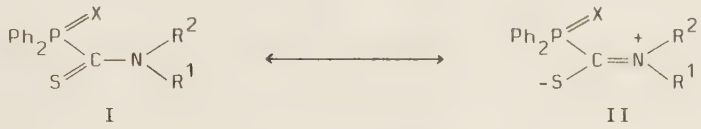


Abb. 3. IR-Spektrum von $Ph_2PCHPhC(S)NHMe$ (5) (fest, KBr).

Die N-H-Valenzschwingung von 4 liegt mit 3329 cm^{-1} (vgl. Tab. 1) im üblichen Bereich für sekundäre Phosphinothioformamide[10]. Im Gegensatz dazu zeigen die P,P-Dicyclohexylverbindung 3 und das Diphenylphosphinothioacetamid 5 langwellig verschobene, breite N-H-Banden. Dieses Ergebnis weist auf eine Schwächung der N-H-Bindung und damit möglicherweise auf intermolekulare Wasserstoffbrücken hin. Obwohl in den tertiären Thioamiden (1,2) der Grenzform II größeres Gewicht zukommen sollte, erscheint ν_1(NCS) unterhalb 1500 cm^{-1} und damit gegenüber sekundären Thioamiden[10] langwellig verschoben.



I ⟷ II

(X = $2e^-$, S, O)

Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die fehlende Kopplung von ν_1(NCS) mit δ(HNR) zurückzuführen, die eine kurzwellige Verschiebung der B-Bande in den entsprechenden sekundären Thioamiden bedingt. Die relativ tiefe Lage von ν_1(NCS) in den sekundären Thioamiden 3 und 4 wird dagegen eher durch Substituenteneinflüsse verursacht, während 5 mit ν_1(NCS) = 1536 cm^{-1} im üblichen Rahmen liegt. Charakteristisch für die Thioformimidoester 6-9 ist die kurzwellige Verschiebung von ν_1(NCS) um etwa 75 cm^{-1} entsprechend dem höheren C=N-Bindungsgrad. Ebenso wie in den Thioformimidat-Komplexen[10] wird ν_2(NCS) nicht beobachtet.

Die IR-Spektren der gelösten Phosphinsulfide 6a-9a (in Tetrachlorethylen oder THF-d_8) zeigen zwei ν_1(NCS)-Absorptionen bei ca. 1585 und 1565 cm^{-1} (vgl Abb. 4). Vergleichsmessungen

Abb. 4. ν(NCS)-Bereich im IR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a)
a) in Tetrachlorethylen, b) fest, KBr.

an 6 ergeben keine Aufspaltung. Nach Abziehen des Lösungsmittels findet man im KBr-Spektrum des Rückstands nur noch die langwellige Absorptionsbande. Die Bandenaufspaltung ist auf E/Z-Isomerisierung der P=S-Derivate 6a-9a in Lösung zurückzuführen (vgl. Abschn. 1.3), während im Festkörper einheitlich die Z-Konfiguration vorliegt (vgl. Abschn. 1.4). Damit läßt sich die kurzwellige Bande dem E- und die langwellige dem Z-Isomeren zuordnen. Vergleichbare Ergebnisse wurden für sekundäre Thioacylamide erhalten[58]. Für das P=O-Derivat 6b ist in Lösung keine Bandenaufspaltung zu erkennen, da der Anteil des E-Isomeren zu gering ist (vgl. Abschn. 1.3.1, Tab. 2).

1.3 NMR-Spektren

1.3.1 ^{1}H-NMR-Spektren

Das Protonen-NMR-Spektrum des N,N-Dimethyl-phosphinothioformamids 1 zeigt für die N-Methylgruppen zwei Dubletts mit unterschiedlicher Phosphorkopplung (1,2 und 0,7 Hz; vgl. Tab. 2). Aufgrund der größeren Kopplungskonstante läßt sich das Signal bei höherem Feld der zum Phosphor trans-ständigen Methylgruppe zuordnen[46,78]. In der N-Methyl-N-phenyl-Verbindung 2 ist die Phosphorkopplung nicht mehr aufgelöst, so daß die Z-Konfiguration anzunehmen ist (N-Me cis-P)[a]. Die für sekundäre Phosphinothioformamide übliche zweifache Kopplung der N-Alkylprotonen (vicinale ^{3}J(C<u>H</u>-N<u>H</u>)-Kopplung und heteroallylische trans-^{4}J(P-C<u>H</u>)-Kopplung; Z-Konfiguration) findet man auch in 4[44,49]. Mit $^4J_{PH}$ < 0,5 Hz liegt die Phosphorkopplung allerdings an der Auflösungsgrenze.

Die Spektren der P=S- und P=O-Derivate 1a,b und 2a weisen auf besondere sterische und elektronische Effekte hin[91]. So zeigen die 80 MHz-NMR-Spektren von 1a und 2a bei Raumtemperatur nur ein breites Signal für die N-Methylprotonen, das erst bei höherer Meßfrequenz aufgelöst wird. Ein ähnlicher Effekt wurde im Tetramethylthioharnstoff und bei S-koordinierten Dimethylthioacylamid-Komplexen beobachtet[100]. Im Phosphinoxid 1b erscheinen dagegen die beiden N-Methylsignale mit maximaler Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$ = 0,26 ppm), während die $^4J_{PH}$-Kopplungskonstanten mit den Werten des

---

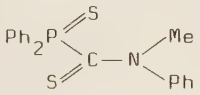
a) Cis bzw. trans zur PPh_2-Gruppe ständige N-Methylreste werden im folgenden mit cis-P und trans-P gekennzeichnet.

Tab. 2. ^{1}H-NMR-Daten von 1-9, 1a, 2a, 6a-9a, 1b und 6b; Lösung $CDCl_3$, int. TMS-Standard, δ [ppm], |J| [Hz].

	δ(C_6H_5) (mc)	δ(N-CH_3)$_c$ [a]	δ(N-CH_3)$_t$ [a]	δ(S-Alkyl)	Isomerenverhältnis E:Z [b]
1	7,60 - 7,35	3,54 d (0,7)	3,39 d (1,2)		
2	7,50 - 6,88	3,77 s			
3	7,97 - 7,21 [c]	d)			
4	7,66 - 7,19	d)	4,89 dd [e] $^3J_{HH}$ 5,1		
5	8,12 - 7,08	3,19 d (E) [d,f] $^3J_{HH}$ 4,8	3,06 dd (Z) [f] $^3J_{HH}$ 4,8 [g]		Z:3
6	7,53 - 7,16		3,40 d (1,1)	2,24 s	
7	7,99 - 7,24		3,39 d (1,1)	2,87 q/1,28 t $^3J_{HH}$ 7,4	
8	7,49 - 6,68			2,39 s	
9	7,50 - 7,17		4,76 d [e] (3,8)	2,31 s	
1a	7,86 - 7,39	3,463 d [h] (0,9)	3,456 d [h] (1,5)		
2a	7,94 - 6,88	3,70 s (Z)	3,73 d (E) (1,5)		3:2
6a	8,05 - 7,47	3,56 d (E) (1,6)	3,41 d (Z) (3,8)	2,44 s (Z) 2,26 s (E)	1:2
7a	7,95 - 7,24	3,52 d (E) (1,8)	3,42 d (Z) (3,5)	3,02 q/1,02 t (Z) 2,83 q/1,18 dt (E) $^3J_{HH}$ 7,3 [i]	1:2
8a	8,02 - 7,32			2,48 s (Z) 2,19 s (E)	>1 [k]
9a	7,99 - 7,05	5,03 d (E) [e] (1,3)	4,68 d (Z) [e] (4,1)	2,50 s (Z) 2,31 s (E)	1:2
1b	7,93 - 7,24	3,71 d (0,9)	3,45 d (1,7)		
6b	7,89 - 7,30	3,67 d (E) (1,9)	3,39 d (Z) (3,5)	2,66 s (Z) 2,28 s (E)	1:5

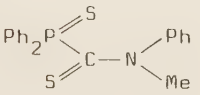
a) c = cis, t = trans zu Phosphor; $|^4J_{PH}|$-Kopplungskonstanten in Klammern. - b) aus dem Integrationsverhältnis der N- und S-Alkylsignale. - c) δ(P-Cyclohexyl): 2,44 - 0,97 ppm (mc). - d) δ(N-H): 9,39 b (3), 10,08 b (5), für 4 nicht aufgelöst. - e) δ(-N-CH_2-): $^4J_{PH}$ < 0,5 (4). - f) δ(P-C<u>H</u>(Ph)-): 5,17 d, $^2J_{PH}$ 5,7 (E); 4,98 d, $^2J_{PH}$ 6,0 (Z). - g) $^5J_{PH}$ 0,6. - h) 400 MHz-Messung (Lsg. $CDCl_3$). - i) S-CH_2-CH_3 (E): $^5J_{PH}$ 1,2. - k) Isomerenverhältnis schwankend.

Sulfids 1b übereinstimmen. Die unterschiedliche Lage des cis-P N-Methylsignals in 1a und 1b ist auf den Nachbargruppeneffekt der P=X-Gruppe (vgl. Röntgenstrukturanalyse, Abschn. 1.4) zurückzuführen, wobei der Schwefel eine diamagnetische, der elektronegativere Sauerstoff eine paramagnetische Verschiebung bewirkt[91]. Das 400 MHz-NMR-Spektrum der gemischt substituierten Verbindung 2a zeigt zwei Methylsignale unterschiedlicher Intensität, wobei das Hochfeldsignal keine (N-Me cis-P), das Tieffeldsignal dagegen eine Kopplung von 1,5 Hz (N-Me trans-P) aufweist, so daß E/Z-Isomerie anzunehmen ist (vgl. Abb. 5). Besonders hinzuweisen ist auf die Umkehr der chemischen Verschiebung der cis-P und trans-P N-Methylgruppen von 2a, denn in allen anderen Fällen erscheint das trans-P N-Methylsignal bei höherem Feld.



(Z)

2a



(E)

Generell läßt sich wie bei den sekundären Phosphinothioformamiden[44,49] eine leichte Zunahme der $^4J_{PH}$-Kopplungskonstanten beim Übergang vom dreibindigen zum fünfbindigen Phosphor feststellen.

Im Spektrum des sekundären Phosphinothioacetamids 5 findet man eine Verdopplung des Signalsatzes (vgl. Abb. 6), die ebenfalls auf das Vorliegen von E/Z-Isomeren hinweist. Die vicinalen ^3J(CH-NH)-Kopplungskonstanten der N-Methylgruppen im E- und Z-Isomeren sind gleich groß und entsprechen den Werten bekannter sekundärer Phosphinothioformamide[44,49]. Während das

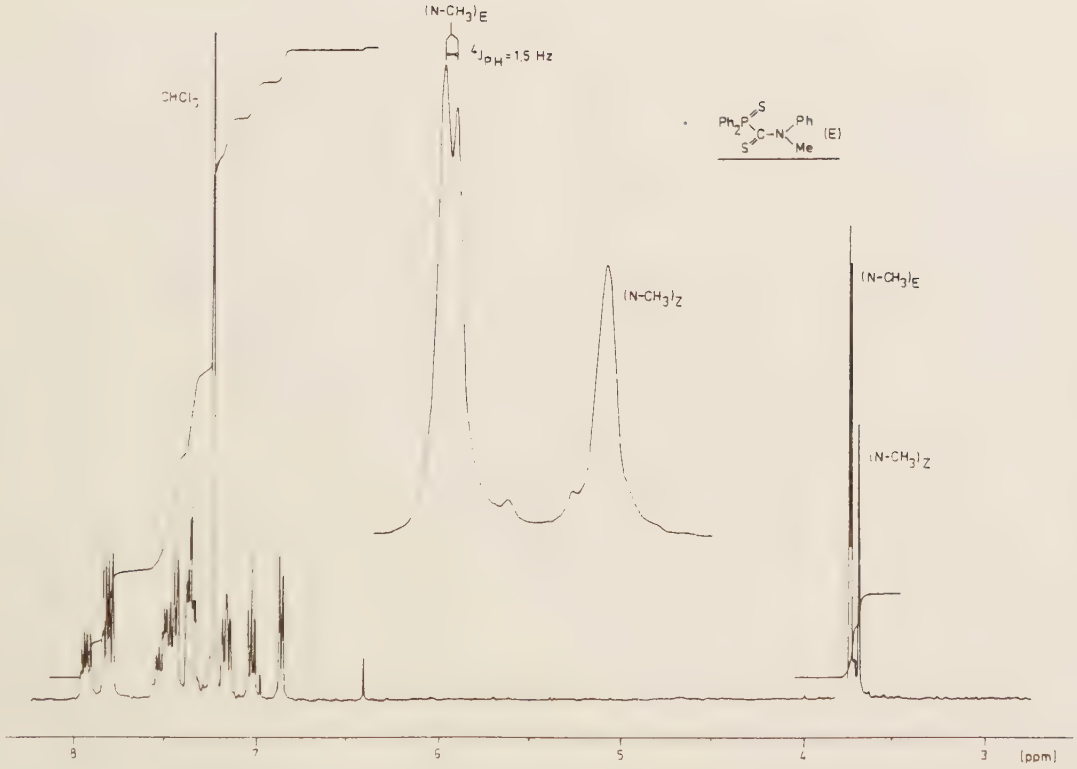


Abb. 5. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(S)NMePh$ (2a) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

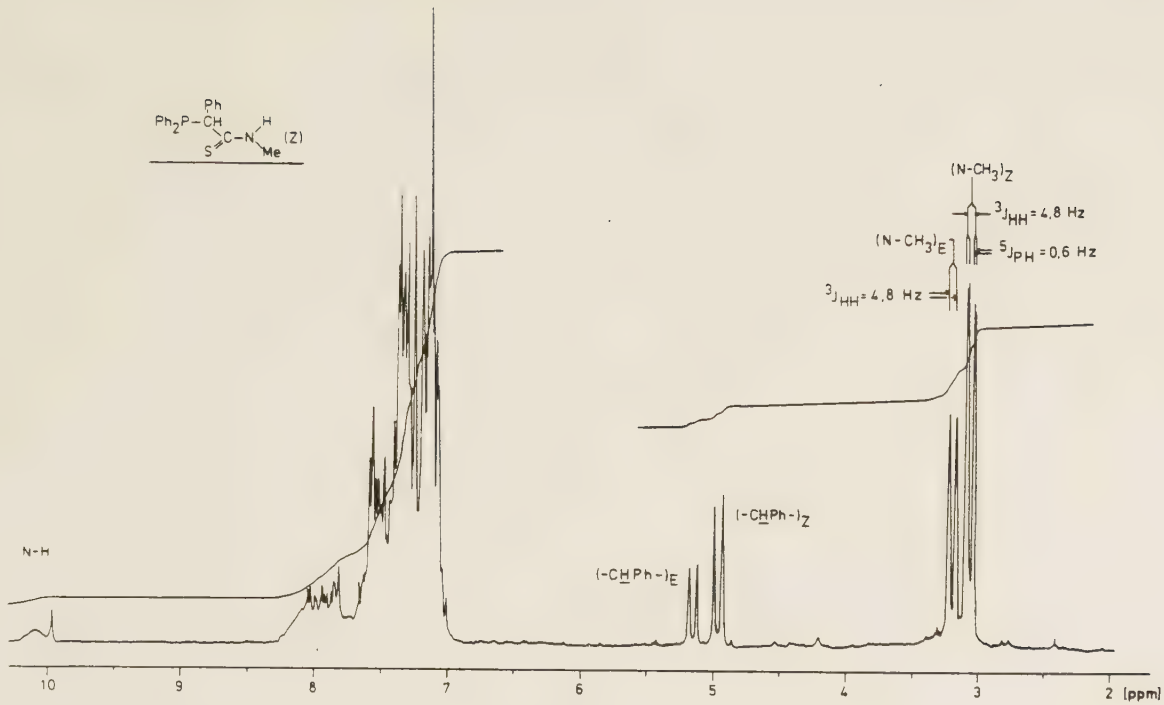


Abb. 6. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2PCHPhC(S)NHMe$ (5) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 90 MHz).

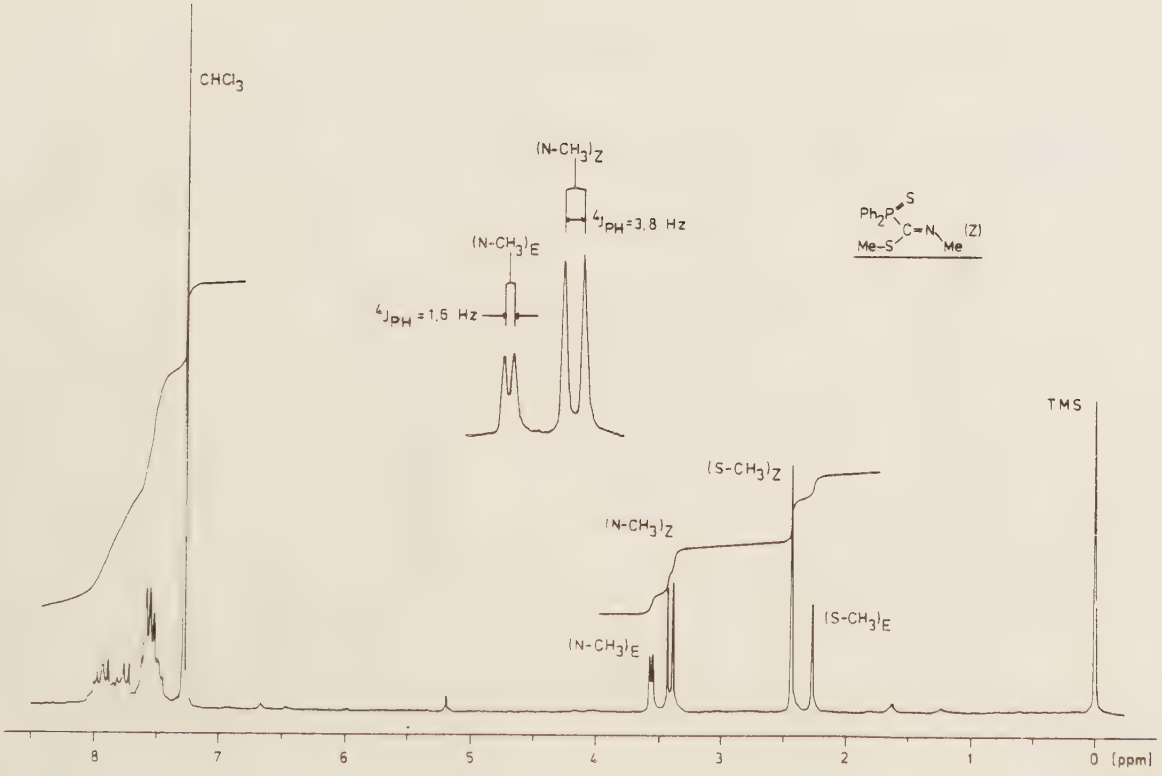
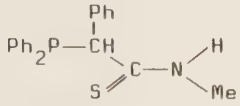


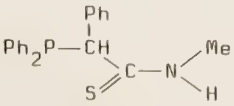
Abb. 7. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz).

N-Methyl-Dublett des E-Isomeren keine Feinaufspaltung zeigt, findet man für das Z-Isomere eine $^5J_{PH}$-Kopplungskonstante von 0,6 Hz.



(Z)

5



(E)

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Thioformimidoester 6-9 weisen ein Dublett für die N-Methyl- bzw. N-Methylen-Gruppen in 6, 7 und 9 auf; für die S-Alkylgruppen beobachtet man dagegen keine Phosphorkopplung. Die $^4J_{PH}$-Kopplungskonstante von 9 ist mit 3,8 Hz gegenüber den N-Methylderivaten 6, 7 ($^4J_{PH}$ = 1,1 Hz) recht groß, was möglicherweise auf den Einfluß der C-Phenylgruppe zurückzuführen ist. In den Spektren der P=S- und P=O-Derivate 6a-9a und 6b beobachtet man eine Verdopplung der Signalsätze (vgl. Abb. 7 und Abb. 8), die durch E/Z-Isomerisierung verursacht wird. Aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten und des Integrationsverhältnisses lassen sich die N- und S-Alkylsignale der E- und Z-Form eindeutig zuordnen (vgl. Tab. 2). Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt (vgl. Abschn. 1.4), liegt in der Z-Form die syn-periplanare Anordnung vor. Die gegenläufige Verschiebung der N-Me- und S-Me-Signale beim Übergang von der Z- zur E-Konfiguration (vgl. Abb. 7) weist darauf hin, daß in der E-Form die sterisch günstigere, anti-periplanare Anordnung eingenommen wird. In der S-Ethyl-Verbindung 7a zeigt nur das S-$CH_2\underline{CH}_3$-Signal des E-Isomeren eine Phosphor-Fernkopplung von $^5J_{PH}$ = 1,2 Hz (vgl. Abb. 8).

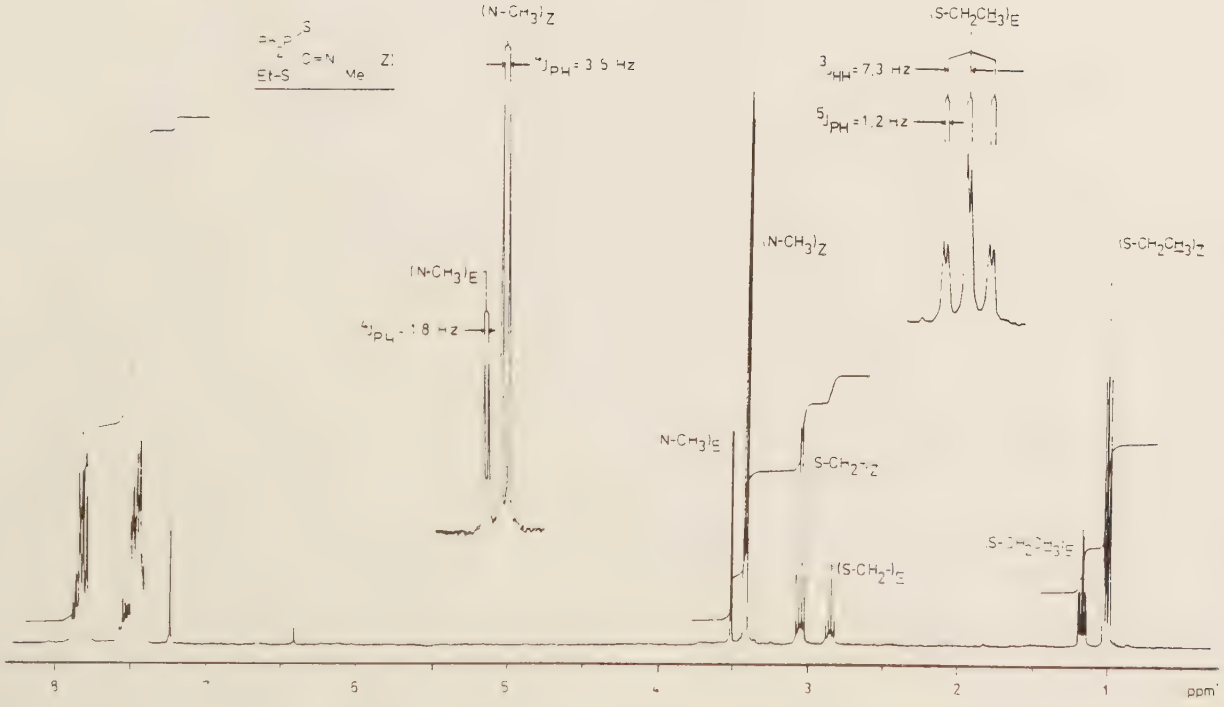
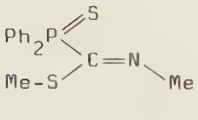
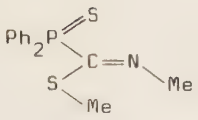


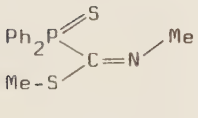
Abb. 8. ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(NMe)SEt$ (7a) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).



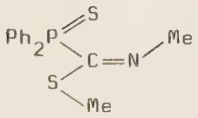
(Z_{sp})



(Z_{ap})



(E_{sp})



(E_{ap})

(sp = syn-periplanar, ap = anti-periplanar; bezogen auf Phosphor und S-Me; vgl. dazu auch Lit.[61])

Bei Thioacylamiden hängt das E/Z-Isomerenverhältnis wesentlich vom sterischen Einfluß der Substituenten am Kohlenstoff ab[61]. Im N,S-Dimethylacetimidoester beträgt das E/Z-Verhältnis 2:1 und kehrt sich mit zunehmender Größe des C-Alkylrestes um. So beobachtet man im Isobutyrimidoester wie in den vorliegenden Fällen 6a, 7a und 9a ein E/Z-Verhältnis von 1:2. Der Übergang zur S-Ethylgruppe bewirkt keine Änderung des Isomerenverhältnisses. Das P=O-Derivat 6b zeigt mit E/Z = 1:5 eine noch stärkere Bevorzugung der Z-Form.

1.3.2 Solvens- und temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Untersuchungen

Die Signalzuordnung der zur C=S-Gruppe cis- bzw. transständigen N-Alkylsignale in Thioamiden wird durch die Verdünnung der Probenlösung mit C_6D_6 erleichtert[51,56]. Bei der dadurch verursachten Hochfeldverschiebung der N-Alkylsignale wird die zum Schwefel trans-ständige N-Alkylgruppe stärker

Tab. 3. Benzolverdünnungsreihe und temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen.

Verbindung		Hochfeldverschiebung bei C_6D_6-Verdünnung [ppm] $\delta(N\text{-}CH_3)_c$ [a]	$\delta(N\text{-}CH_3)_t$ [a]	Koaleszenztemperatur T_c der $(N\text{-}CH_3)$-Gruppen [°C]	Frequenzdifferenz $\Delta\delta$ der getrennten $(N\text{-}CH_3)$-Signale [Hz]	Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ [kJ·mol^{-1}] und Geschwindigkeitskonstante k_c [s^{-1}]
$Ph_2PC(S)NHMe$ [45]			0,39			
$Ph_2PC(S)NMe_2$	1	0,30	0,39	85 [b]	22,0	$\Delta G^{\neq}$ = 76,6 k_c = 48,8
$Ph_2P(S)C(S)NMe_2$	1a	0,31	0,39	20 [c]	~1,0	$\Delta G^{\neq} \approx 70$ $k_c \approx 2$
$Ph_2P(O)C(S)NMe_2$	1b	0,31	0,39	142 [d]	42,8	$\Delta G^{\neq}$ = 87,1 k_c = 95,0
$Ph_2PC(S)NMePh$	2	0,16				
$Ph_2P(S)C(S)NMePh$	2a	0,17 (Z) [e]	0,22 (E) [e]			
$Ph_2PC(NMe)SMe$	6		-0,02 [f]			
$Ph_2P(S)C(NMe)SMe$	6a	-0,03 [f] (E)	0,15 (Z)	75 [b]	45,8	$\Delta G^{\neq}$ = 72,2 k_c = 101,7
$Ph_2P(O)C(NMe)SMe$	6b			62 [d]	17,6	$\Delta G^{\neq}$ = 72,1 k_c = 38,9
$Ph_2P(S)C(NMe)SEt$	7a			75 [b]	43,9	$\Delta G^{\neq}$ = 72,4 k_c = 97,5

Einwaage für die Benzolverdünnung 2,5 mg, Lösungsmittelvolumen 1 ml $CDCl_3$ bzw. 0,5 ml $CDCl_3$ + 0,5 ml C_6D_6, Meßfrequenz 80 MHz.

a) c = cis, t = trans zu Phosphor. - b) in Toluol-d_8, Meßfrequenz 90 MHz. - c) in $CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz. - d) in DMSO-d_6, Meßfrequenz 90 MHz. - e) Hochfeldmessung, Bruker WM 400. - f) Werte nahe an der Fehlergrenze.

abgeschirmt. Nach Hatton und Richards[51] ist dieser Effekt auf die diamagnetische Wechselwirkung des aromatischen Lösungsmittels mit den zur C=S-Funktion trans-ständigen Protonen zurückzuführen. Walter et al.[55] gelang anhand der Benzolverdünnungsmethode die NMR-spektroskopische Zuordnung und präparative Trennung der E/Z-Isomeren von N-Benzylthioformamid[58].

Die Benzolverdünnungsversuche an den Phosphinothioformamiden und ihren P=S- und P=O-Derivaten 1, 1a,b und 2, 2a ergaben überraschend, daß der Verschiebungseffekt hier umgekehrt verläuft wie bei Thioacylamiden[78]. Zwar werden wieder beide Methylsignale hochfeldverschoben, jedoch ist die Abschirmung für die N-Methylgruppe cis zu Schwefel größer als für N-Me trans zu S, so daß die Methylsignale "auseinanderlaufen" (vgl. Tab. 3). Für 1a und 2a führt die Benzolverdünnung zur Trennung der in reinem $CDCl_3$ bei niedriger Meßfrequenz überlagerten N-Methylsignale. Da die cis-trans-Zuordnung für 1, 1a,b und 2, 2a aufgrund der unterschiedlichen Phosphorkopplungskonstanten eindeutig ist, muß die Umkehrung des Verschiebungseffekts auf den sterischen und elektronischen Einfluß der Diphenylphosphino-Gruppe zurückzuführen sein. In Lösungen der Phosphinothioformimidoester 6, 6a ist der Verschiebungsbetrag im Mittel wesentlich geringer als bei den Thioamiden, so daß die Anwendung der Benzolverdünnungsmethode hier stark eingeschränkt wird.

Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Untersuchungen am Phosphinothioacetamid 5 und an den Phosphinsulfiden und -oxiden 6a,b und 7a haben ergeben, daß die Verbindungen im Festkörper sterisch einheitlich vorliegen. Löst man 5, 6a,b und 7a bei -50 °C in $CDCl_3$, so zeigen die Spektren nur den Signalsatz des Z-Isomeren.

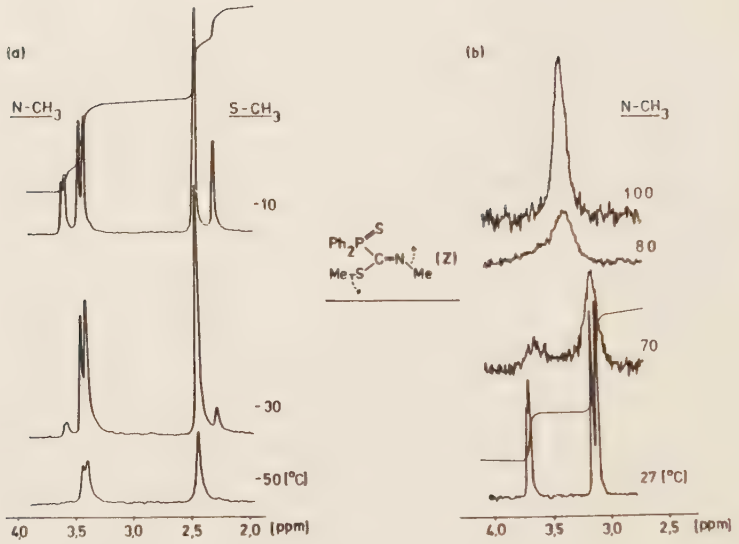


Abb. 9. Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren von 6a: a) Tieftemperaturmessung, N-Me/S-Me-Bereich (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 80 MHz); b) Hochtemperaturmessung, N-Me-Bereich (Lsg. Toluol-d_8, Meßfrequenz 90 MHz).

Oberhalb -30 °C tritt allmählich Isomerisierung ein; weitere Temperaturerhöhung bis zur Koaleszenz der N-Methylsignale führt zu keiner Veränderung des Isomerenverhältnisses (vgl. Abb. 9).

Aus der Koaleszenztemperatur T_c (in Grad K) der N-Methylsignale lassen sich die Freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$ und Geschwindigkeitskonstanten k_c für die gehinderte Rotation um die C-N-Bindung mit Hilfe folgender Näherungsgleichungen[101] bestimmen (siehe Tab. 3):

$$\Delta G^{\ddagger} = 19{,}13\ T_c\ (9{,}97 + \log \frac{T_c}{\delta\nu})\ \ [kJ \cdot mol^{-1}];\ k_c = \pi\delta\nu/\sqrt{2}\ \ [s^{-1}]$$

Die Freien Aktivierungsenthalpien der Phosphinothioformamide 1, 1a,b liegen mit $\Delta G^{\ddagger}$ = 70-90 $kJ \cdot mol^{-1}$ tiefer als bei Thiocarbonsäureamiden (90-100 $kJ \cdot mol^{-1}$). Der elektronische und sterische Einfluß des Phosphinsubstituenten bedingt offenbar eine Erniedrigung der Rotationsbarriere[58], die sich besonders im Phosphinsulfid 1a auswirkt; hier ist aufgrund der geringen Frequenzdifferenz $\delta\nu$ der beiden N-Methylsignale nur eine ungefähre Abschätzung der Aktivierungsparameter möglich. Für die Phosphinothioformimidoester erhält man $\Delta G^{\ddagger}$-Werte, die im Mittel etwas niedriger als bei den Thioamiden ausfallen. Es ist zu beachten, daß ein quantitativer Vergleich der Meßergebnisse nur bei gleichem Lösungsmittel und gleicher Meßfrequenz möglich ist. So liegt die Frequenzdifferenz $\delta\nu$ in nichtaromatischen Lösungsmitteln deutlich niedriger als in Toluol-d_8 (Diamagnetischer Verschiebungseffekt), wodurch eine Abnahme der Koaleszenztemperatur und der Aktivierungsparameter bedingt wird.

1.3.3 $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren

Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 1 findet man wie im Protonenspektrum das Dublett der trans-P N-Methylgruppe ($^3J_{PC}$ = 27,5 Hz) bei höherem Feld als das Singulett von N-Me cis-P (vgl. Tab. 4). Von den sekundären Phosphinothioformamiden ist bekannt[44,49], daß heteroallylische trans-$^3J_{PC}$-Kopplungen aus ungeklärter Ursache in der Regel nicht zu beobachten sind. Ähnliche Anomalien lassen sich bei den Phosphinsulfiden und -oxiden 1a,b und 2a feststellen. So ist die $^3J_{PC}$-Kopplungskonstante in 1a

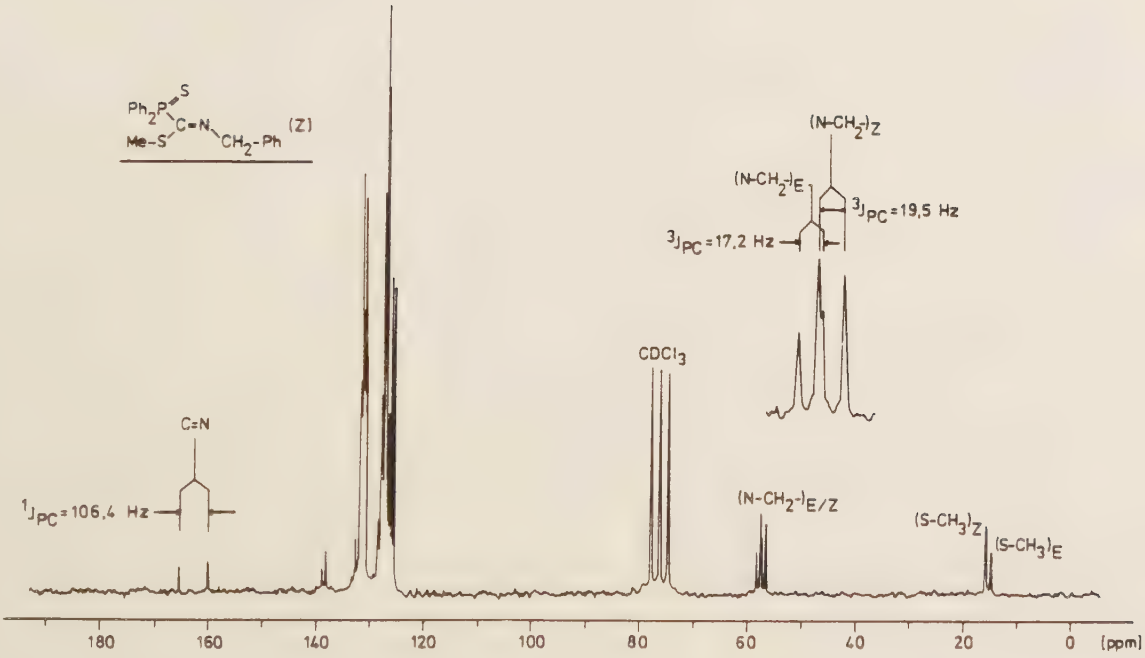


Abb. 10. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $Ph_2P(S)C(N8z)SMe$ (9a) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 20,115 MHz).

schon sehr klein, unterscheidet sich aber mit 6,0 Hz noch deutlich von der cis-Kopplung (2,2 Hz). Im P=O-Derivat 1b sind die cis- und trans-Kopplungskonstanten stark nivelliert ($^3J_{PC}$ = 3,2 bzw. 3,8 Hz), und im gemischt substituierten P=S-Derivat 2a ist die Phosphorkopplung weder für die cis-P (Z-Isomeres) noch für die trans-P N-Methylgruppe (E-Isomeres) aufgelöst. Anhand der Signalintensitäten von 2a läßt sich jedoch zeigen, daß wie im ^{1}H-NMR-Spektrum eine Signalinversion der cis- und trans-P N-Methylsignale vorliegt. Der Methylenkohlenstoff des N-Benzylderivats 4 weist ebenfalls nur eine sehr kleine Kopplungskonstante auf. Diese Effekte könnten als Hinweis auf eine Verdrillung des Thioamidgerüsts aufgefaßt werden[102]. Die Röntgenstrukturanalyse von 1a bestätigt jedoch den planaren Charakter der Thioamid-Einheit (vgl. Abschn. 1.4). Auch ein Vorzeichenwechsel der Kopplungskonstante ist nicht anzunehmen, da für vicinale ^{13}C-^{31}P-Kopplungen nach heutigem Kenntnisstand generell $^3J_{PC} > 0$ gilt[103].

Wie die Phosphinothioformamide zeigen auch die Thioformimidoester unerwartete Phosphor-Kopplungseffekte. Während man für 6, 7 und 9 "normale" heteroallylische trans-$^3J_{PC}$-Kopplungskonstanten von 21 bis 34 Hz findet, weisen die Phosphinsulfide 6a, 7a und 9a einen ausgeprägten Trend zu gleichmäßig großen cis- und trans-Kopplungskonstanten auf. So sind die Werte für $^3J_{PC}$ in 7a nahezu identisch (siehe Tab. 4; vgl. auch Abb. 10).

Wie in den ^{1}H-NMR-Spektren erscheinen die N-Alkylsignale der Z-Isomeren (N-R trans-P) bei höherem Feld als die der E-Isomeren (N-R cis-P). Umgekehrt sind die S-Alkylsignale der Z-Form gegenüber der E-Form stärker entschirmt; Phosphor-

Tab. 4. $^{13}C\{^1H\}$[a]- und $^{31}P\{^1H\}$[b]-NMR-Daten von 1-9, 1a, 2a, 6a-9a, 1b und 6b; δ [ppm], |J| [Hz].

	δ(C=S)[c]	δ(N-Cl(Ph))[d]	δ(C_6H_5) (mc)	δ($N-CH_3$)$_c$[e]	δ($N-CH_3$)$_t$[e]	δ(S-Alkyl)	δ(^{31}P)
1	208,9 d (33,0)		136,9 - 124,3	44,8 s	43,6 d (27,5)		17,6 s
2	211,9 d (34,3)	145,4 d (8,0)	136,9 - 127,3	46,5 s			18,6 s
3[f]	213,1 d (37,5)	139,6 d (11,0)					47,8 s (E) 39,7 s (Z)
4	209,1 d (37,5)	135,8 s[g]	134,9 - 127,4		49,8 d[h] (1,4)		17,1 s
5[i]	202,9 d ($^2J_{PC}$ 12,6)		135,9 - 127,4	33,7 s (E)	33,2 s (Z)		70,6 s (Z) 31,6 s (E)
6	170,0 d (46,9)		134,1 - 127,7		42,3 d (21,7)	14,5 s	-7,9 s
7	169,6 d (45,6)		138,3 - 125,0		42,9 d (34,2)	24,8 s (CH_2) 13,5 s (CH_3)	-10,2 s
8	173,6 d (50,4)	151,3 d (11,5)	136,1 - 120,1			14,7 s	-3,4 s
9	169,5 d (46,9)	140,3 s[g]	135,7 - 126,5		58,4 d[h] (33,2)	14,2 s	-6,9 s
1a	194,6 d (70,0)		135,6 - 125,1	45,8 d (2,2)	44,9 d (6,0)		48,1 s

2a	197,7 d (69,6)	143,9 s (E) 147,7 s (Z)	137,3 - 126,1	46,7 s (Z)	49,0 s (E)		48,6 s (Z)[j] 47,5 s (E)[j]
6a	164,4 d (109,9)		137,3 - 127,9	44,2 d (E) (15,0)	42,6 d (Z) (22,0)	15,9 s (Z) 14,4 s (E)	43,0 s (Z) 30,3 s (E)
7a	164,6 d (109,7)		133,8 - 127,9	43,2 d (E) (23,6)	42,7 d (Z) (23,8)	27,8 s (CH_2) (Z) 25,7 s (CH_2) (E) 13,4 s (CH_3) (Z) 14,5 s (CH_3) (E)	43,5 s (Z) 30,0 s (E)
8a	164,7 d (95,0)	151,1 d (E) (12,6) 148,5 d (Z) (21,7)	132,1 - 118,5			16,1 s (Z) 14,5 s (E)	42,5 s (Z) 24,2 s (E)
9a	163,5 d (106,4)	139,8 s (E)[g] 139,0 s (Z)[g]	134,2 - 126,6	58,4 d (E)[h] (17,2)	57,6 d (Z)[h] (19,5)	16,0 s (Z) 14,9 s (E)	44,8 s (Z) 31,4 s (E)
1b	196,0 d (91,0)		133,5 - 127,4	44,7 d (3,2)	43,3 d (3,8)		27,9 s
6b	166,3 d (127,8)		135,3 - 124,6	k)	42,0 d (Z) (21,7)	14,2 (Z) k)	22,9 s (Z) 17,1 s (E)

a) Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard. - b) Lsg. THF, ext. H_3PO_4-Standard. - c) $|^1J_{PC}|$-Kopplungskonstante in Klammern. - d) $|^3J_{PC}|$-Kopplungskonstante in Klammern. - e) c = cis, t = trans zu Phosphor; $|^3J_{PC}|$-Kopplungskonstante in Klammern. - f) δ(N-Ph): C3,5 129,5 (E)/128,8 (Z); C4 127,2 (E)/126,7 (Z); C2,6 125,6 (E)/123,2 (Z). - g) N-CH_2-Cl. - h) N-CH_2-, $|^3J_{PC}|$-Kopplungskonstante in Klammern. - i) δ(P-CHPh-): 63,3 d ($^1J_{PC}$ 14,9). - j) Zuordnung nicht ganz gesichert. - k) Signale des E-Isomeren zu intensitätsschwach (E:Z = 1:5).

kopplungen werden im allgemeinen nicht beobachtet.

Das Phosphinothioacetamid 5 weist für die N-Methylgruppen des E- und Z-Isomeren keine Phosphorkopplungen auf. Die Zuordnung zur E- bzw. Z-Form ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten möglich. Für den P-Methylenkohlenstoff findet man nur ein Dublett ($^1J_{PC}$ = 14,9 Hz); die E/Z-Isomerie bleibt also ohne Auswirkung auf die chemische Verschiebung.

Die intensitätsschwachen Signale des ipso-C-Atoms (C(1)) der N-Phenylgruppen von 2-4, 2a und 8, 8a, 9, 9a liegen im Bereich von 140-150 ppm und sind damit im allgemeinen deutlich von den übrigen Aromatensignalen abgesetzt. Die $^3J_{PC}$-Kopplungskonstanten von 2, 3 und 8 betragen 8-11 Hz. Die P,P-Dicyclohexylverbindung 3 zeigt eine Verdopplung der N-Phenylsignale von C(2)-C(6), die auf E/Z-Isomerisierung zurückzuführen ist. Dabei sind die Signale der E-Form wesentlich intensitätsschwächer und um ca. 1 ppm gegenüber denen des Z-Isomeren tieffeldverschoben. Das C(1)-Signal des E-Isomeren ist zu intensitätsschwach und wird nicht beobachtet. Im P=S-Derivat 2a findet man für das ipso-C-Signal weder in der E- noch in der Z-Form eine Phosphorkopplung; unter Berücksichtigung des Intensitätsverhältnisses ist die Zuordnung jedoch eindeutig. Im Gegensatz dazu lassen sich die ipso-C-Signale im Phosphinsulfid 8a auch aufgrund ihrer $^3J_{PC}$-Kopplungskonstanten (E: 12,6, Z: 21,7 Hz) unterscheiden. Eine $^4J_{PC}$-Kopplung mit dem C(1)-Atom der Benzylgruppe ist für keines der N-Benzylderivate 4, 9 und 9a zu erkennen; bei 9a stützt sich die Zuordnung der E- bzw. Z-Form auf das Integrationsverhältnis.

Ähnlich wie für die bekannten sekundären Phosphinothioformamide[44,49] erscheinen die ^{13}C=S-Signale von 1-4 bei 208-212 ppm

mit einer $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstante von 33-38 Hz. Das C=S-Signal von 5 liegt im gleichen Bereich, nur ist die Phosphorkopplungskonstante entsprechend geringer ($^{2}J_{PC}$ = 12,6 Hz). Für die P=S- und P=O-Derivate 1a,b und 2a sind die Thiocarbonyl-Signale etwas stärker abgeschirmt (194-198 ppm) und weisen um ca. 35 Hz (P=S) bzw. 55 Hz (P=O) größere $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstanten als die Thioamide mit dreibindigem Phosphor auf. In den Thioimiden 6-9 ist infolge des höheren C=N-Doppelbindungsanteils das Dublett des heteroallylischen Kohlenstoffs gegenüber den Thioamiden um 30-40 ppm hochfeldverschoben - ein Effekt, den man auch in Phosphinothioformimidat- und Carbonimidat-Komplexen findet[44,49,104]. Gegenüber den sekundären und tertiären Phosphinothioformamiden sind in den Thioformimidoestern die $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstanten um ca. 12 Hz größer und nehmen für die P-Sulfide und Oxide noch stärker zu.

1.3.4 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Phosphinothioformamide 1, 2, 4 und -thioformimidoester 6-9 mit dreibindigem Phosphor weisen jeweils nur ein Signal auf, das ihre sterische Einheitlichkeit bestätigt. Gegenüber den bindungsisomeren, tertiären Phosphinothioformamiden erscheinen die Signale der Thioimidoester um 20-25 ppm hochfeldverschoben. Für 3 und 5 findet man zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität, die dem E- bzw. Z-Isomeren zuzuordnen sind.

Der Übergang vom drei- zum fünfbindigen Phosphor in den P=S- und P=O-Derivaten bewirkt generell eine starke Entschirmung des ^{31}P-Kerns und für 2a, 6a-9a und 6b das Auftreten von

jeweils zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität infolge E/Z-Isomerie. Werden 6a,b und 7a bei -50 °C in THF gelöst, beobachtet man zunächst nur das Signal des Z-Isomeren und oberhalb von -10 °C auch das der E-Form (vgl. ^{1}H-NMR-Messungen, Abschn. 1.3.2).

1.3.5 ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Festkörperspektren[a)]

Durch Einführung der CP-MAS-Methode (Cross Polarization-Magic Angle Spinning; Cross Polarization bezeichnet das Protonenentkopplungsverfahren) wurde es möglich, NMR-Spektren von Festkörpern zu erhalten, deren Auflösung und Empfindlichkeit nahezu so gut ist wie bei der Aufnahme in Lösung[105-110]. Besonders die CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektroskopie findet inzwischen breite Anwendung bei der Untersuchung von (Bio)polymeren und fossilen Brennstoffen[111-114]. An festen Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen organischen Molekülen wurden Signalverbreiterungen und -aufspaltungen der dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome festgestellt, die in Lösung nicht auftreten. Diese Effekte beruhen auf dem Einfluß des ^{14}N-Quadrupolmoments[115-120].

Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Signale der tertiären Phosphinothioformamide 1, 1a,b und der Thioformimidoester 6, 6a zeigen gute Übereinstimmung mit den in Lösung gemessenen Spektren (vgl. Tab. 5)[121]. Die teilweise recht starken Rotationsseitenbanden (vgl. Abb. 11-13) sind typisch

---

a) Die ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Festkörperspektren wurden von Herrn Dr. H. Förster, Fa. Bruker Karlsruhe, aufgenommen.

Tab. 5. CP-MAS-^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren; in Klammern: Werte in Lösung (aus Tab. 3).

^{13}C[a]	$Ph_2PC(S)NHMe$	1 $Ph_2PC(S)NMe_2$	1a $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$	1b $Ph_2P(O)C(S)NMe_2$	6 $Ph_2PC(NMe)SMe$	6a $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$
$\delta(NCS)$[b]	211 "t" c) (206,7 d) ($^1J_{PC}$ 34,0)	208 "t" c) (208,9 d) ($^1J_{PC}$ 33,0)	194 "t" $^1J_{PC}$ 74; $\Delta\approx70$ (194,6 d) ($^1J_{PC}$ 70,0)	196 "t" $^1J_{PC}$ 72; $\Delta\approx70$ (196,0 d) ($^1J_{PC}$ 91,0)	169 d $^1J_{PC}$ 45 (170,0 d) ($^1J_{PC}$ 46,9)	164 d $^1J_{PC}$ 116 (164,4 d) ($^1J_{PC}$ 109,9)
$\delta(C_6H_5)$ (mc)	138-128 (135,2-128,5)	138-129 (136,9-124,3)	135-128 (135,6-125,1)	136-127 (133,5-124,6)	137-128 (134,1-127,7)	134-129 (137,3-127,9)
$\delta(N\text{-}CH_3)_c$[d]		46,2 s (48,8 s)	47,7 d; Δ=35 (45,8 d)	46,3 d; Δ=37 (44,7 d)		
$\delta(N\text{-}CH_3)_t$[d]	37,8 d; Δ=45 35,2 d; Δ=45 (33,8 s)	43,1 s (43,6 d)	46,7 d; Δ=35 (44,9 d)	42,9 d; Δ=37 (43,3 d)	42,5 d; Δ=35 (42,3 d)	40,0 s (42,6 d (Z))
$\delta(S\text{-}CH_3)$					14,0 s (14,5 s)	16,5 s (15,9 s (Z))
$\delta(^{31}P)$[e]	12 (15,9)	21 (17,6)	47 (48,1)	31 (27,9)	f)	f)

a) Meßfrequenz 75,46 MHz; δ [ppm], |J| [Hz], ^{14}N-Quadrupol-Aufspaltung Δ [Hz]. - b) Pseudotriplett ("t") oder Dublett (d). - c) nicht auswertbar. - d) c = cis, t = trans zu Phosphor. - e) Meßfrequenz 121,46 MHz; δ [ppm]. - f) nicht gemessen.

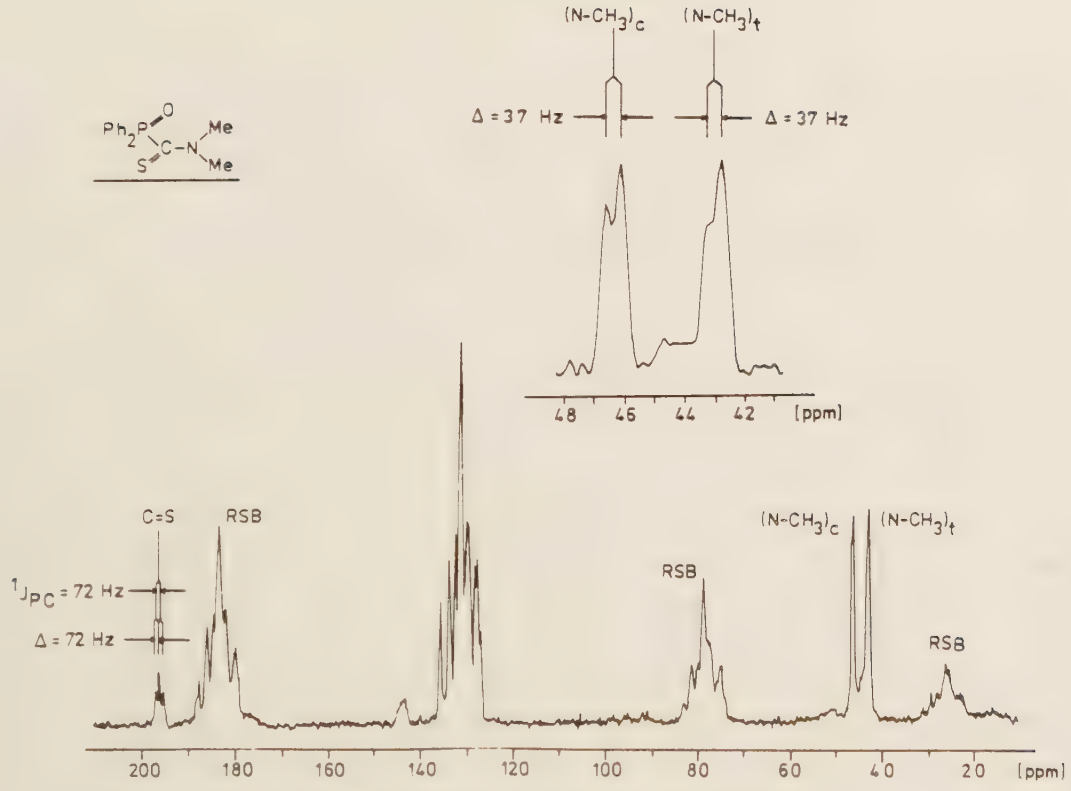


Abb. 11. CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektrum von $Ph_2P(O)C(S)NMe_2$ (1b)

(RSB = Rotationsseitenbanden; Meßfrequenz 75,46 MHz).

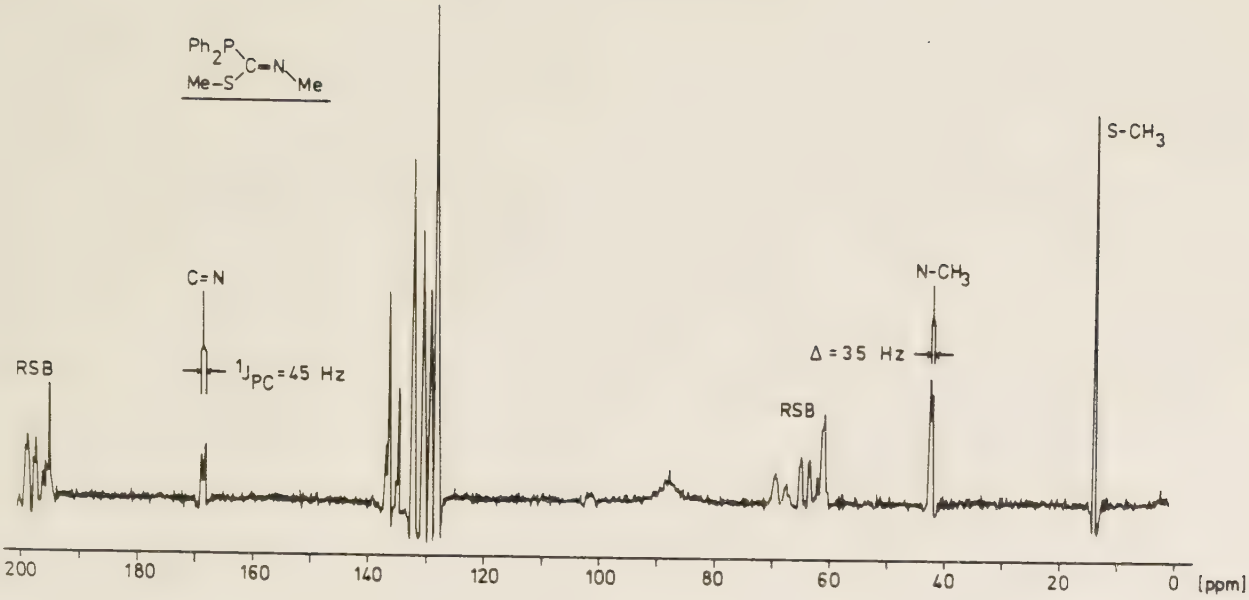


Abb. 12. CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektrum von $Ph_2PC(NMe)SMe$ (6)
(RSB = Rotationsseitenbanden; Meßfrequenz 75,46 MHz).

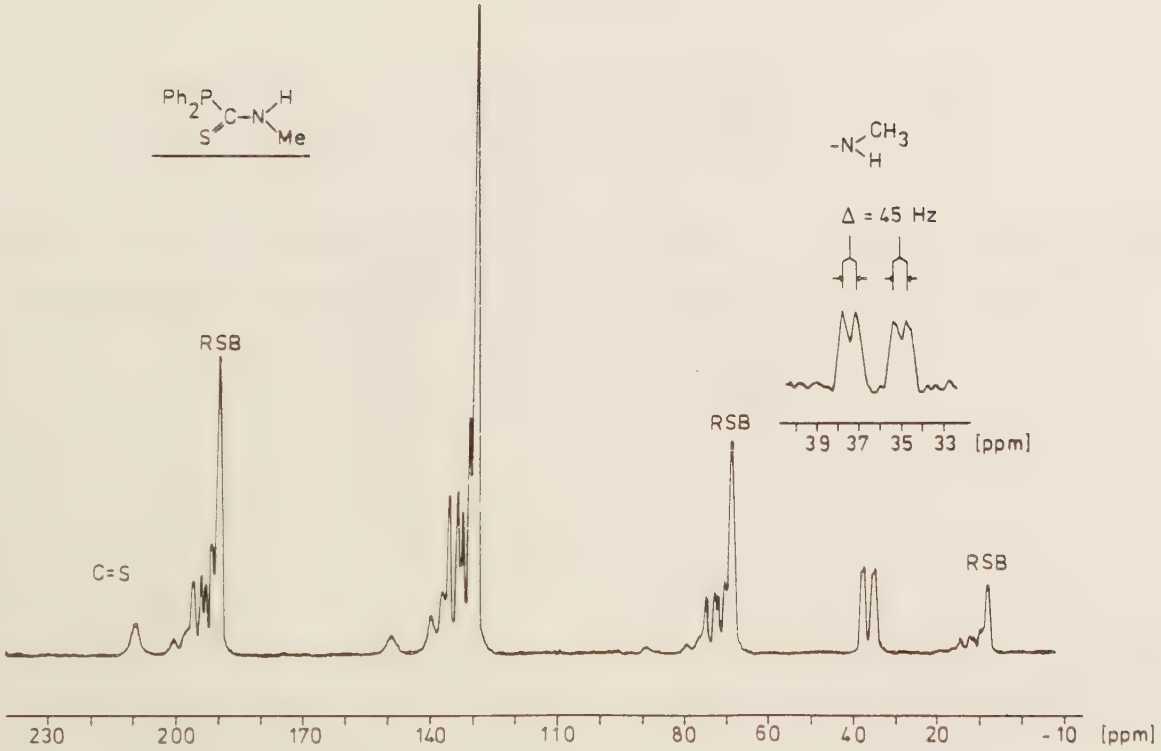


Abb. 13. CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektrum von $Ph_2PC(S)NHMe$ (RSB = Rotationsseitenbanden, Meßfrequenz 75,46 MHz).

für die CP-MAS-Spektroskopie, da die Probe mit einer Frequenz von einigen Kilohertz rotiert (zum Vergleich: übliche Rotationsfrequenz beim Messen in Lösung 20-50 Hz)[103]. Während im N-Methylbereich der CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektren von 1 zwei Singuletts (entsprechend -NMe_2) und von 6a ein Singulett (=N-Me) gefunden werden, zeigen 1a und 1b jeweils zwei und 6 ein unsymmetrisches Dublett (vgl. Abb. 11 und Abb. 12). Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden alle mit einer Meßfrequenz von 75,46 MHz aufgenommen; bei 50,33 MHz fallen die mittleren Linien der beiden Dubletts von 1a zusammen. Die Form der Dubletts entspricht den in der Literatur[115-120] beschriebenen Mustern für eine ^{14}N-Quadrupolaufspaltung, die mit 35-37 Hz in der bekannten Größenordnung liegt (L-Alanin, L-Serin 45 Hz[119]; Glycylglycin und Glycyl-L-Alanin 92-102 bzw. 41 Hz[120]; 2,6-Dimethyl-3-nitroanilin 56 und 102 Hz[120]; Morphin 21-31 Hz[117]). Daß für die N-Methylsignale in 1 und 6a keine ^{14}N-Aufspaltung beobachtet wird, ist nicht außergewöhnlich. So findet man auch im Tetraethylammoniumbromid für den N-Methylenkohlenstoff nur ein scharfes Signal[118] und für die Signale der stickstoffbenachbarten Kohlenstoffkerne in Trimethylimidazol nur eine leichte Linienverbreiterung[120].

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des gelösten sekundären Thioamids $Ph_2PC(S)NHMe$ zeigt im N-Methylbereich nur ein Singulett[44,49]; dagegen weist das CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektrum zwei unsymmetrische Dubletts auf (vgl. Abb. 13). Während die Dublettaufspaltung auf ^{14}N-Quadrupol-Wechselwirkung zurückzuführen ist (Δ = 45 Hz), werden die beiden Dubletts gleicher Intensität mit der Frequenzdifferenz von 190 Hz durch das Vorliegen zweier symmetrieunabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit verursacht[122].

Im Gegensatz zu den N-Methylsignalen, für die in den CP-MAS-^{13}C-NMR-Spektren keine $^{3}J_{PC}$-Kopplungen aufgelöst werden, sind für die quartären Kohlenstoffatome $^{1}J_{PC}$-Kopplungen sichtbar. Im sekundären Phosphinothioformamid sowie in 1, 1a und 1b überlagert sich der Phosphorkopplung jedoch die ^{14}N-Quadrupolaufspaltung, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 5), wodurch Pseudo-Tripletts entstehen, aus denen die $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstante nur abgeschätzt werden kann. Dagegen zeigen die C=N-Signale der Thioformimidoester 6 und 6a keine ^{14}N-Aufspaltung, und die Kopplungskonstanten entsprechen etwa den in Lösung gemessenen Werten.

Die CP-MAS-^{31}P- und ^{13}C-NMR-Spektren belegen die sterische Einheitlichkeit der Substanzen im Kristall, die für 6a auch durch Tieftemperatur-NMR-Messungen sowie die Kristallstrukturbestimmung bestätigt wurde (vgl. Abschn. 1.4). Die Signalverdopplung im ^{13}C-NMR-Spektrum des sekundären Phosphinothioformamids, $Ph_2PC(S)NHMe$, wiederholt sich im ^{31}P-NMR-Spektrum nicht, so daß E/Z-Isomerie ausgeschlossen werden kann.

1.4 Röntgenstrukturanalysen[a)]

1.4.1 Kristallstruktur von 1-(Diphenylthiophosphoryl)-N,N-dimethylthioformamid (1a)[91)]

Die Molekülstruktur von 1a ist durch ein nahezu planares Thioamid-Strukturelement gekennzeichnet. Die größte Abweichung von der C2-N-C3-S2-C1-P-Ausgleichsebene findet man für das P-Atom mit 5 pm. Das S1-Atom liegt 161 pm oberhalb dieser Ebene; die P=S1-Gruppe steht anticlinal zu C1=S2 und ist mit einem Winkel von 53,4° zur Ausgleichsebene geneigt. Dadurch wird der Abstand zur benachbarten Methylgruppe (S1···C3) mit 343,5 pm (vgl. Tab. 6) um mehr als 40 pm geringer als die Summe der kovalenten Radien für CH_3 und S (nach Pauling) und wesentlich kleiner als d(S1···C2) = 495,9 pm. Damit wird die ^{1}H-NMR-Hochfeldverschiebung des cis-P N-Methylsignals verständlich.

Die Bindungsabstände liegen im Erwartungsbereich für Phosphinothioformamide[12,28)]. Im Vergleich zum Thioformimidat-Komplex $(CO)_4\overline{MnSC(NPh)P(S)Ph_2}$[122)] ist eine Zunahme des C1-N-Abstandes und eine Verringerung von d(C1-S2) und d(P-S1) festzustellen. Die beiden N-C(Methyl)-Abstände unterscheiden sich um 2 pm, wobei der längere Abstand der zu C=S2 trans-ständigen Bindung entspricht. Der C1-N-C3-Winkel ist durch den sterischen Einfluß der P=S1-Gruppe gegenüber C1-N-C2 vergrößert. Das Phosphoratom weist eine verzerrt tetraedrische Konfiguration auf; durch den größeren Raumbedarf sind die C-P-S-Winkel aufgeweitet.

---

a) Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. W. Hiller, Univ. Tübingen, durchgeführt.

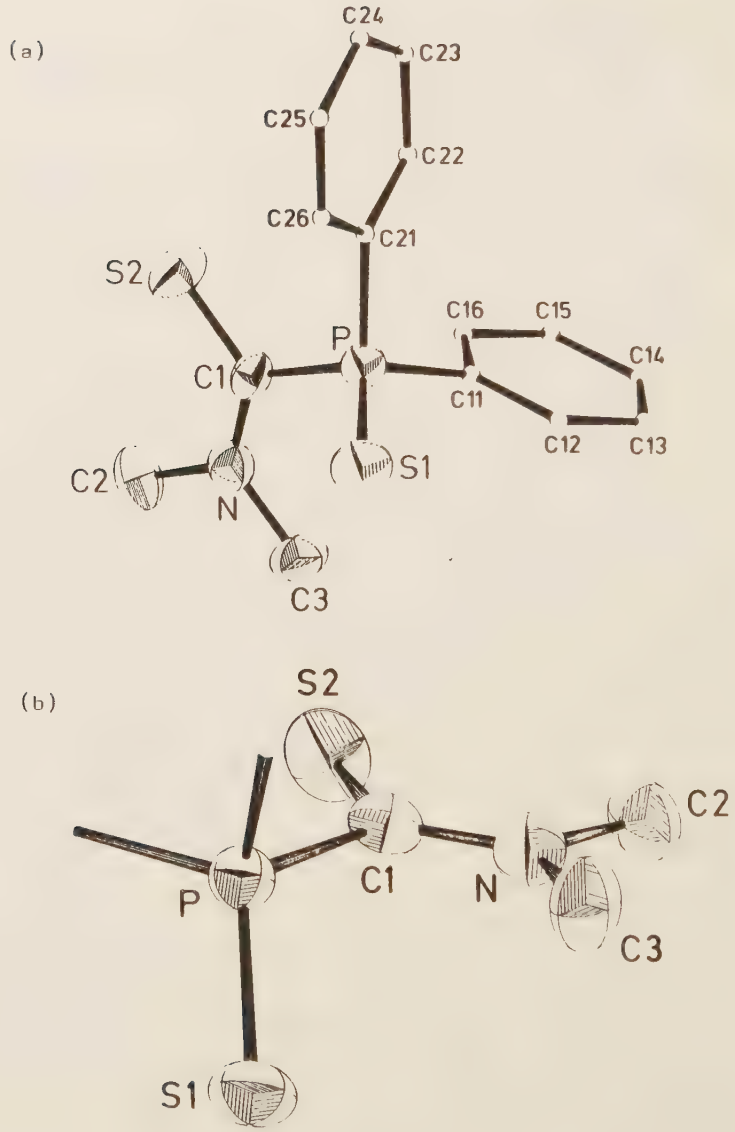


Abb. 14. Molekülstruktur von $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$ (1a) (a) und Thioamid-Strukturelement (b). Zur besseren Übersicht sind die Phenylringe vereinfacht dargestellt.

Tab. 6. Abstände und Winkel in $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$ (1a); zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 14; in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
S1-P	195,0(2)	S1-P-C1	113,1(1)
S2-C1	166,3(4)	S1-P-C11	114,9(2)
P-C1	185,8(4)	S1-P-C21	112,0(2)
P-C11	181,4(4)	C1-P-C11	104,6(2)
P-C21	181,5(4)	C1-P-C21	106,0(2)
N-C1	133,7(5)	C11-P-C21	105,4(2)
N-C2	144,9(6)	C1-N-C2	120,8(4)
N-C3	147,0(6)	C1-N-C3	124,8(4)
		C2-N-C3	114,4(4)
S1···C3	343,5(6)	S2-C1-P	118,2(2)
S1···S2	443,1(2)	S2-C1-N	122,5(3)
S2···C2	297,7(7)	P-C1-N	119,2(3)

1.4.2 Kristallstruktur des S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-methylthioformimidoesters (6a)[78]

Ähnlich wie im bindungsisomeren Thioformamid 1a ist in 6a der heteroallylische Molekülteil planar angeordnet. Das N-Atom zeigt mit 5,1 pm die größte Abweichung von der C3-N-C1-S2-C2-P-Ausgleichsebene. Die P=S1-Gruppe bildet einen Winkel von 60,35° mit der Ausgleichsebene, ist aber im Unterschied zu 1a synclinal zur C1-S2-Bindung angeordnet. Die anticlinale Anordnung ist offenbar wegen erhöhter sterischer Hinderung der S-Methyl-

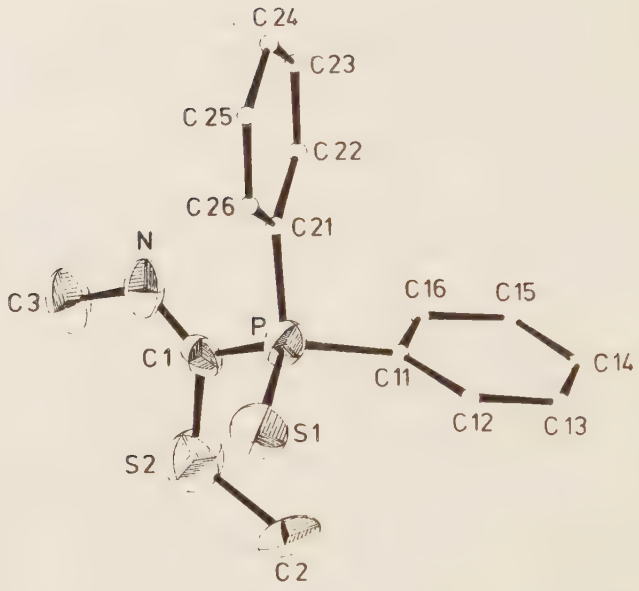


Abb. 15. Molekülstruktur von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a). Zur besseren Übersicht sind die Phenylringe vereinfacht dargestellt.

Gruppe mit einem P-Phenylring ungünstiger. Von den für Thioimidoester grundsätzlich möglichen vier Konfigurationen[61] wird im Kristall die Z_{sp}-Form (vgl. Abschn. 1.3.1) eingenommen, bei der die S-Methylgruppe einen maximalen Abstand zum N-Methylrest erreicht.

Infolge des höheren Doppelbindungsanteils ist der C1-N-Abstand gegenüber dem isomeren Thioamid 1a um 5 pm reduziert, während der C1-S2-Abstand um 10 pm zunimmt; auch d(N-C3) ist in 6a etwas verlängert. Signifikant sind die unterschiedlichen P-Phenyl-Bindungsabstände: d(P-C21) ist in 6a deutlich verkürzt, möglicherweise durch eine mesomere Wechselwirkung mit

der C1=N-Doppelbindung. Durch den Raumbedarf des freien Elektronenpaars am Stickstoff wird der C1-N-C3-Winkel auf 118° komprimiert. Die verzerrt tetraedrische Umgebung des Phosphors unterscheidet sich kaum vom isomeren Thioamid 1a.

Tab. 7. Abstände und Winkel in $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a); zur Bezeichnung der Atome s. Abb. 15; in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Abstände in pm		Winkel in Grad	
S1-P	195,6(3)	C1-S-C2	108,9(4)
S2-C1	176,5(9)	S1-P-C1	112,2(3)
S2-C2	181,1(8)	S1-P-C11	115,1(2)
P-C1	184,1(8)	S1-P-C21	112,5(3)
P-C11	180,3(8)	C1-P-C11	105,0(4)
P-C21	177,4(9)	C1-P-C21	105,5(3)
N-C1	128,6(8)	C11-P-C21	105,7(4)
N-C3	150,1(9)	C1-N-C3	118,0(8)
		S2-C1-P	121,0(4)
S1···C2	360,3(1)	S2-C1-N	122,1(6)
		P-C1-N	116,6(7)

2. Koordinationschemie der tertiären Phosphinothioformamide und der isomeren Thioformimidoester

2.1 Darstellung und Eigenschaften von Halogentricarbonyl-mangan- und -rhenium-Chelatkomplexen

Durch Umsetzung der Pentacarbonylmangan- und -rheniumhalogenide $XM(CO)_5$ (M = Mn: X = Cl, Br, I; M = Re: X = Br) mit den tertiären Phosphinothioformamiden 1 und 2 in THF und Umkristallisation aus Methylenchlorid erhält man in guter Ausbeute die facialen Tricarbonylkomplexe 10a-d und 11a-d[123,124].

(7)

1: R^1 = Me
2: R^1 = Ph

L	M = Mn, X = Cl	Br	I	Re, Br
1	10a	10b	10c	10d
2	11a	11b	11c	11d

Die Reaktionszeiten und -temperaturen liegen dabei zwischen 2-3 h bei 40 °C (M = Mn, X = Cl) und 7-9 h unter Rückfluß (M = Re, X = Br). Die gelb-orangen (10a,b,d, 11a,b,d) bis tief orange-roten (10c, 11c), kristallinen Verbindungen sind in festem Zustand luftstabil und in polaren Solvenzien mäßig löslich.

Die facialen Tricarbonylkomplexe 12a-d und 13a-d mit den konstitutionsisomeren Thioformimidoester-Liganden 6 und 8 entstehen unter den gleichen Bedingungen wie 10a-d und 11a-d, aber mit längeren Reaktionszeiten[123,124].

6: R^1 = Me
8: R^1 = Ph

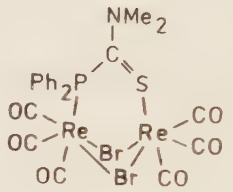
L	M = Mn X = Cl	Br	I	Re Br
6	12a	12b	12c	12d
8	13a	13b	13c	13d

12c und 13c sind identisch mit den durch Methylierung der Tetracarbonylkomplexe $(CO)_4\overline{MnSC(NR)PPh_2}$ erhaltenen Verbindungen[49]. Die gelben (12d, 13d) bis orangefarbenen (12a-c, 13a-c) Komplexe sind in kristallinem Zustand luftstabil, in Lösung erfolgt allmählich Abdissoziation des Liganden.

Die verbrückende Funktion von Phosphinothioformamiden wurde bisher in Molybdän- und Rhodium-Mehrkernkomplexen gefunden[3,27,28], während bei Mangan und Rhenium nur mit den P=S- und P=O-Derivaten die Bildung von Zweikernkomplexen beobachtet wurde[11,44,49]. In allen Fällen liegen die Liganden in der anionischen Thioformimidat-Form vor. Im Gegensatz dazu sind verbrückte Rheniumkomplexe des Typs $(\mu\text{-Br})_2Re_2(CO)_6(\mu\text{-}R_nE\text{-}ER_n)$ mit E = S, Se, Te (n = 1) und P (n = 2)[125-127] schon länger bekannt, und von einer Verbindung dieser Art mit P=N-Brücke wurde erst kürzlich berichtet[128]. Durch Umsetzung des auch dort verwendeten, leicht zugänglichen und sehr reaktiven Komplexes $(\mu\text{-Br})_2Re_2(CO)_6(THF)_2$[129,130] mit dem tertiären Phosphinothioformamid 1 in Chloroform-Lösung gelang erstmals die Darstellung eines Komplexes mit

neutralem Phosphinothioformamid-Ligand in verbrückender Position.

$$(\mu\text{-Br})_2Re_2(CO)_6(THF)_2 + \underline{1} \xrightarrow[-2\ THF]{CHCl_3} \underline{14} \qquad (9)$$

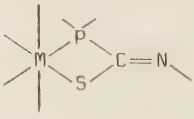


14 fällt nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit n-Hexan in analysenreiner Form als orangefarbenes, luftstabiles Pulver an, das sich im Gegensatz zu 10b in polaren Solvenzien wie CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ sehr gut löst. Bei Verwendung der zweifachen molaren Menge Ligand erhält man unter Spaltung der Brombrücken den gelben einkernigen Komplex 10b.

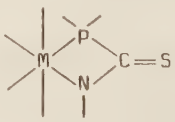
2.2 Molekülspektren und Diskussion der E/Z-Isomerie

2.2.1 IR-Spektren

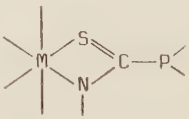
Von den prinzipiell denkbaren drei Koordinationsmöglichkeiten verwirklichen Phosphinothioformamide bzw. -thioformimidate mit dreibindigem Phosphor in einkernigen Chelatkomplexen gewöhnlich die P,S-Koordination, wie durch Röntgenstrukturanalyse mehrfach bestätigt wurde[12,13,49].



P,S



P,N



S,N

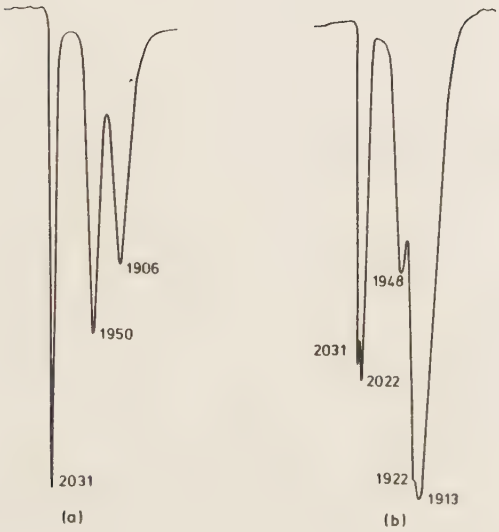


Abb. 16. CO-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von fac-$(CO)_3BrRe\overline{PPh_2C(S)}NMe_2$ (10d) (a) und $\{(\mu\text{-}Ph_2PC(S)NMe_2)[BrRe(CO)_3]_2\}$ (14) (b) (Lsg. $CHCl_3$)

Aus Lage und Intensitätsverteilung der CO-Valenzabsorptionen (vgl. Abb. 16a und Tab. 8) ergibt sich für 10a-d bis 13a-d einheitlich die faciale Konfiguration des Metallgerüsts. Infolge der Asymmetrie des Moleküls sind alle drei Normalschwingungen IR-aktiv[123]. Bei meridionaler Anordnung sollte die höchstfrequente CO-Valenzschwingung eine wesentlich geringere Intensität aufweisen[131,132].

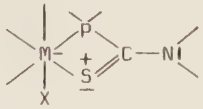
Tab. 8. IR-Daten der Phosphinothioformamid- und -thioformimidoester-Komplexe 10a-d bis 13a-d und 14 [cm^{-1}].

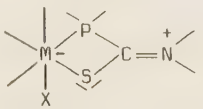
Komplex	ν(CO) $CHCl_3$-Lsg.	ν(CO) fest, KBr	ν_1(NCS) fest, KBr	ν_2(NCS)
10a	2034 vs, 1962 s, 1922 ms	2010 vs, 1941 s, 1917 vs	1550 m	1400 m
10b	2028 vs, 1960 s, 1920 ms	2005 vs, 1930 vs, 1918 vs	1549 m	1384 m
10c	2025 vs, 1958 s, 1921 ms	2005 vs, 1940 s, 1910 vs	1545 m	1400 m
10d	2031 vs, 1950 s, 1906 ms	2020 vs, 1930 s, 1905 vs	1555 m	1403 m
11a	2030 vs, 1958 s, 1921 ms	2020 vs, 1935 s, 1915 vs	1513 m	1400 m
11b	2028 vs, 1958 s, 1922 ms	2020 vs, 1938 s, 1917 vs	1511 m	1400 m
11c	2023 vs, 1956 s, 1922 ms	2019 vs, 1950 s, 1933 s, 1909 vs	1500 m	1400 m
11d	2030 vs, 1946 s, 1905 ms	2022 vs, 1925 s, 1900 m	1515 m	1402 m
12a	2032 vs, 1959 s, 1919 ms	2020 vs, 1935 vs, 1905 vs, 1885 vs	1538 mw	
12b	2031 vs, 1960 s, 1922 ms	2019 vs, 1936 vs, 1905 vs, 1887 vs	1538 mw	
12c	2025 vs, 1955 s, 1921 ms	2018 vs, 1935 vs, 1906 s, 1887 vs	1536 mw	
12d	2029 vs, 1941 s, 1903 ms	2025 vs, 1941 vs, 1890 vs	1527 mw	
13a	2035 vs, 1963 s, 1923 ms	2020 vs, 1947 vs, 1910 s, 1900 vs	1535 mw	
13b	2034 vs, 1963 s, 1923 ms	2020 vs, 1947 vs, 1915 s, 1900 vs	1531 mw	
13c	2029 vs, 1959 s, 1922 ms	2010 vs, 1940 vs, 1900 vs	1521 mw	
13d	2031 vs, 1945 s, 1904 ms	2020 vs, 1938 vs, 1889 vs	1520 mw	
14	2031 s, 2022 s, 1948 m 1922 sh, 1913 vs	2035 sh, 2020 s, 1955 sh, 1905 vs,b	1553 m	1406 mw

facial

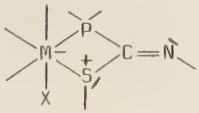
meridional

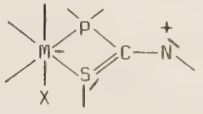
Die kurzwellige Koordinationsverschiebung von ν_1(NCS) (+50 cm^{-1}; vgl. Abb. 17) in 10a-d und 11a-d weist auf eine starke Zunahme des C=N-Doppelbindungsanteils gegenüber den freien Liganden hin. Dies wird durch die Aufpolarisierung des Thioamidstrukturelements im Komplex bedingt.





Wie in den freien Phosphinothioformimidoestern und den Komplexen mit anionischem Thioformimidat-Liganden[44] tritt im Thioamid-B,C-Bereich von 12a-d und 13a-d nur eine charakteristische Absorption auf (vgl. Abb. 18). Bemerkenswerterweise ist ν_1(NCS) hier im Gegensatz zu 10a-d und 11a-d gegenüber den freien Liganden um ca. 30 cm^{-1} langwellig verschoben. Diese Abschwächung der C=N-Doppelbindung wird durch den unterschiedlichen Polarisierungseffekt bei der Koordination des Imid-Systems verständlich.





Der verbrückte Rheniumkomplex 14 zeigt nahezu das gleiche Ligandenabsorptionsmuster wie der einkernige Komplex 10d. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Spektren im Carbonylbereich ganz erheblich (vgl. Abb. 16a,b). Charakteristisch

für 14 ist die sehr starke, breite Bande bei 1922/1913 cm^{-1}. Der THF-Ausgangskomplex[129,130] sowie die zweikernigen Thiophosphorylthioformimidat-Komplexe $[(CO)_3\overline{ReSC(NR)P(S)Ph_2}]_2$[11,49] weisen ähnliche Absorptionsmuster auf.

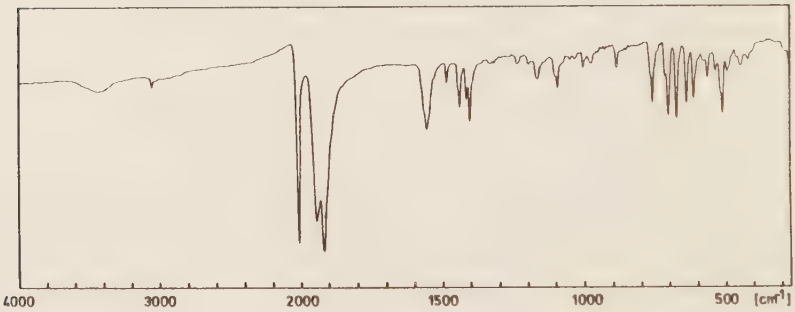


Abb. 17. IR-Spektrum von $(CO)_3Cl\overline{MnPPh_2C(S)NMe_2}$ (10a) (fest, KBr)

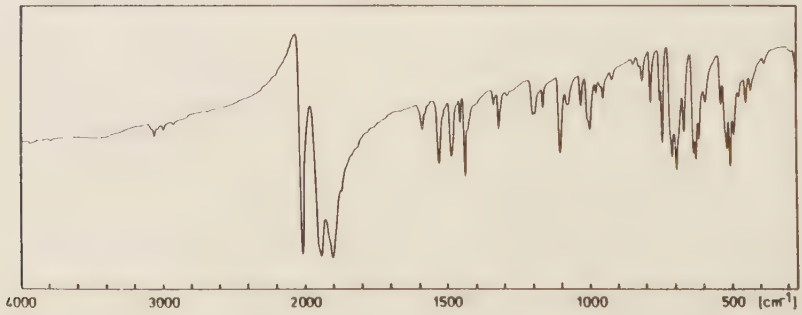


Abb. 18. IR-Spektrum von $(CO)_3I\overline{MnPPh_2C(NPh)SMe}$ (13c) (fest, KBr)

2.2.2 ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Thioamidkomplexe 10a-d fällt die im Vergleich zum freien Liganden 1 starke Abschirmung des trans-P N-Methylsignals auf, die einen vergrößerten Signalabstand der cis- und trans-ständigen Methylgruppen bewirkt (vgl. Tab. 9). Die damit verbundene Erhöhung der Rotationsbarriere läßt sich experimentell nachweisen. Im Unterschied zum freien Ligand 1 (T_c 85 °C, $\Delta G^{\ddagger}$ 76,6 kJ·mol^{-1}) zeigt der Komplex 10b bis 82 °C keine Koaleszenz der N-Methylsignale; weitere Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung des Komplexes. Weder für 10a-d noch für die N-Methyl-N-phenyl-Komplexe 11a-d wird in den ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren eine $^{4}J_{PH}$- bzw. $^{3}J_{PC}$-Kopplung aufgelöst. Die Kopplungskonstanten sind offenbar kleiner als die mittleren Linienbreiten der N-Methylsignale (^{1}H-NMR: ca. 2 Hz, $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR: ca. 5 Hz). Der Effekt der stark reduzierten $^{3}J_{PC}$-Kopplungen wurde schon für die tertiären Amide 1a,b und 2a festgestellt[78] (vgl. Abschn. 1.3.3), bei denen die Koordinationserweiterung am Phosphor durch Verschwefelung bzw. Oxidation erreicht wird. Die Zuordnung der Methylsignale zu cis- bzw. trans-P ständigen N-Methylgruppen stützt sich daher auf den Vergleich mit der Signallage im freien Liganden. Die ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren des verbrückten, zweikernigen Rheniumkomplexes 14 unterscheiden sich kaum von denen des einkernigen Komplexes 10d. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des gemischt substituierten Rheniumkomplexes 11d fällt eine unsymmetrische Aufspaltung des N-Methylsignals auf. Diese Aufspaltung wird zwar im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum nicht aufgelöst, jedoch zeigt das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zwei Signale unterschiedlicher In-

Tab. 9. ^{1}H-, $^{13}C\{^{1}H\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Komplexe 10a-d bis 13a-d und 14.

	^{1}H-NMR[a]			$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR[b]		$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR[c]
	$\delta(N\text{-}CH_3)_c$	$\delta(N\text{-}CH_3)_t$	$\delta(S\text{-}CH_3)$	$\delta(N\text{-}CH_3)_{c/t}$	$\delta(S\text{-}CH_3)$	
10a	3,52 s	3,05 s				48 s
10b	3,50 s	3,04 s		44,1 s (c) 42,7 s (t)		46 s
10c	3,47 s	3,04 s		45,6 s (c)[d] 42,7 s (t)		44 s
10d	3,49 s	3,03 s		44,4 d (c)[e,f] 42,8 s (t)		1,1 s
11a	3,90 s					50 s
11b	3,92 s					50 s
11c	3,75 s					49 s
11d[g]	3,821 s (Z)	3,829 s (E)		46,6 s,b[h]		14,6 s (E, 2) 11,6 s (Z, 3)
12a		3,58 d (2,35)	2,13 s			20 s
12b		3,57 d (2,69)	2,13 s	46,9 d (t)[i] (21,6)	15,4 s	17 s
12c		3,52 d (2,98)	2,13 s			14 s
12d[g]	3,671 d (E) (2,61)	3,648 d (Z) (2,57)	2,118 s	47,7 d (t, Z)[j] (20,0) 47,4 d (c, E) (20,0)	15,2 s	-12,2 s (E, 1) -15,4 s (Z, 2)
13a			1,95 s			21 s
13b			1,94 s		16,5 s	19 s
13c			1,93 s		16,6 s	17 s
13d			1,97 s		16,6 s	-10,4 s (E, 1) -13,8 s (Z, 3)
14	3,55 s	3,06 s		45,2 s (c) 42,8 s (t)		4,8 s

a) $CDCl_3$-Lsg., int. TMS-Standard; δ [ppm], $|^{4}J_{PH}|$- bzw. $|^{3}J_{PC}|$-Kopplungskonstanten in Klammern [Hz]; c = cis-P, t = trans-P. - b) wie unter a); aufgrund schlechter Löslichkeit wurden nicht von allen Verbindungen ^{13}C-NMR-Spektren erhalten. - c) THF-Lsg., für 10d, 11d, 12d, 13d und 14 $CHCl_3$-Lsg., ext. H_3PO_4-Standard; δ [ppm]; in Klammern Konfigurationszuordnung und relative Intensität. - d) $\delta(C{=}S)$ 202,9 d ($^{1}J_{PC}$ 37,5). - e) Lsg. THF-d_8, Dublettaufspaltung 2,5 Hz. - f) $\delta(C{=}O)$ 195,6 - 190,9 mc. - g) 400 MHz-Messung (Lsg. $CDCl_3$). - h) $\delta(C{=}O)$ 194,3 - 190,3 mc. - i) $\delta(C{=}S)$ 181,6 d ($^{1}J_{PC}$ 20,0). - j) $\delta(C{=}O)$ 196,3 - 191,5 mc.

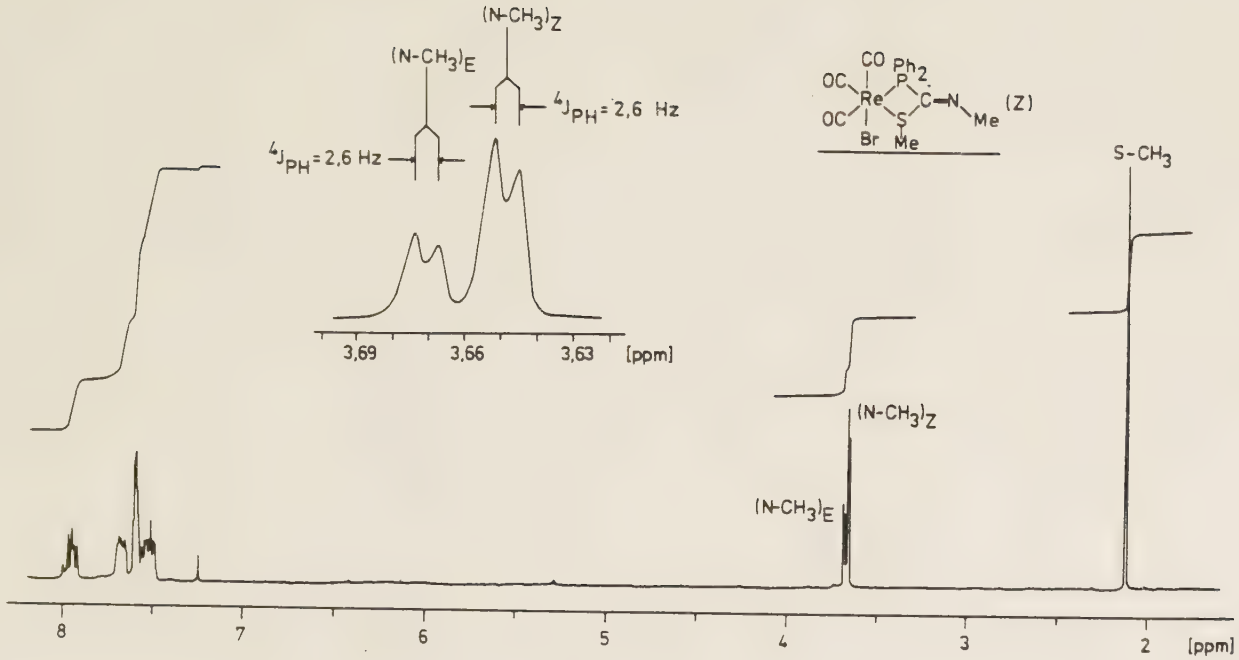
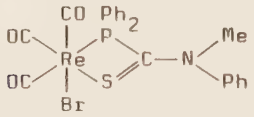
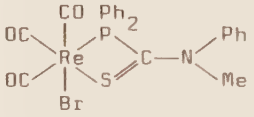


Abb. 19. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CO)_3Br\overline{RePPh_2C(NMe)SMe}$ (12d) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

tensität. Da entsprechende Signalverdopplungen auch für die P=S- und P=O-Derivate der freien Liganden zu beobachten sind, ist für 11d in Lösung das Vorliegen von E/Z-Isomeren anzunehmen.

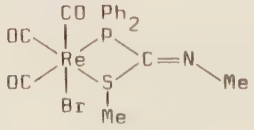


(Z)

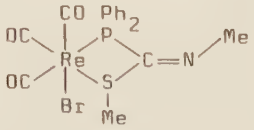


(E)

Im Gegensatz zu den Komplexen der tertiären Phosphinothioformamide 10a-d, 11a-d findet man in den ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der komplexierten Thioformimidoester 12a-d gegenüber den freien Liganden eine leichte Zunahme der $^{4}J_{PH}$-Kopplungskonstanten; die $^{3}J_{PC}$-Kopplungen bleiben nahezu unverändert. Während die Mangankomplexe 12a-c nur ein Dublett im N-Methylbereich zeigen, weist der Rheniumkomplex 12d wie 11d eine Verdopplung der N-Methylsignale auf, die diesmal aber sowohl in den ^{1}H- als auch in den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren auftritt (vgl. Abb. 19, 20). In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 12d und 13d beobachtet man zwei Signale unterschiedlicher Intensität. Diese Signalverdopplungen sind auf E/Z-Isomerisierung der Komplexe 12d und 13d in Lösung zurückzuführen.



(Z)



(E)

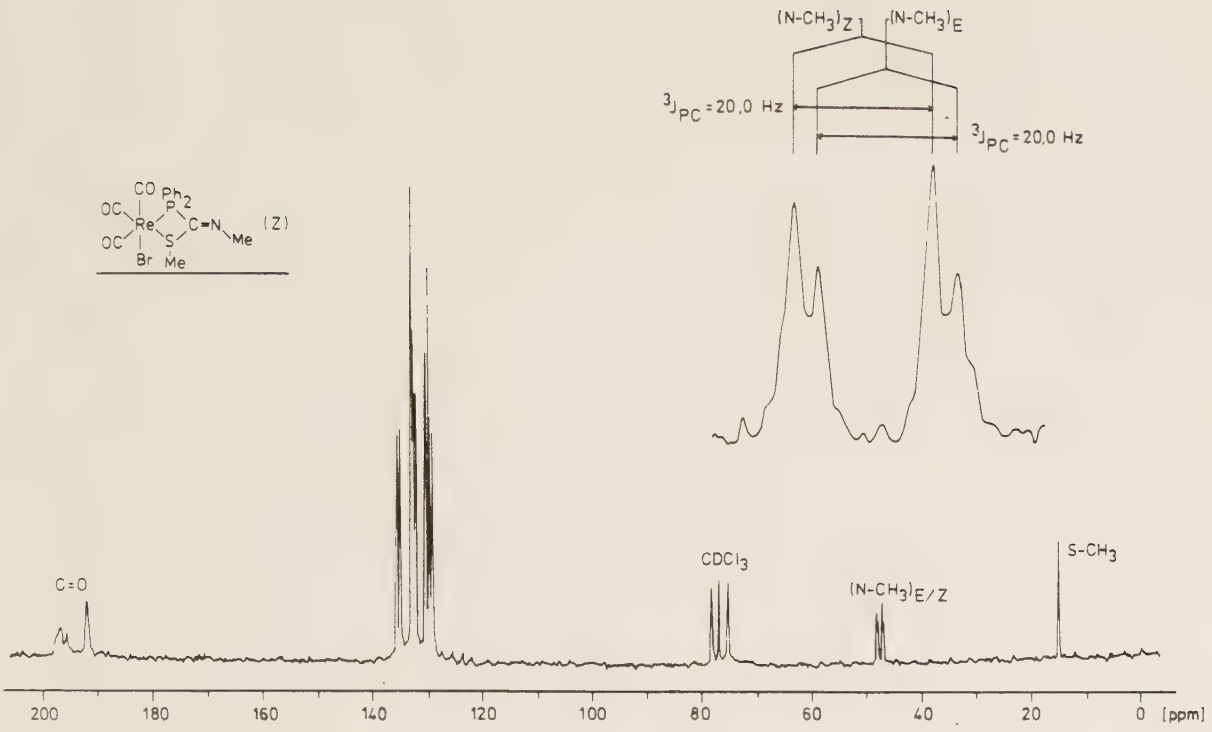


Abb. 20. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(CO)_3Br\overline{RePPh_2C(NMe)S}Me$ (12d)
(Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 20,115 MHz).

Die Beträge der $^{4}J_{PH}$- und $^{3}J_{PC}$-Kopplungskonstanten von 12d sind für die cis- und trans-P N-Methylgruppen des E- bzw. Z-Isomeren nahezu gleich groß (vgl. Abschn. 1.3.3). Aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten ist jedoch eine Signalzuordnung der E- und Z-Form möglich. Für die S-Methylsignale von 12a-d und 13a-d findet man in den ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren nur ein Singulett. Da die freie Drehbarkeit der S-Methylgruppe durch die Metallkoordination behindert ist, beschränkt sich die Isomerisierung in 12d und 13d im Gegensatz zu den nicht komplexierten Thioimidoestern 6a,b und 7a-9a auf den Stickstoffsubstituenten. Die Ursache dafür, daß nur bei den Rheniumkomplexen E/Z-Isomerisierung auftritt, dürfte in den unterschiedlichen sterischen und elektronischen Einflüssen der beiden Metallzentren zu suchen sein.

In den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Mangankomplexe 11a-c bis 13a-c findet man im Gegensatz zu den Rheniumkomplexen 11d, 12d und 13d nur ein Signal, das aufgrund der direkten Phosphorkoordination durch Kernspin (I = 5/2) und Quadrupolmoment des ^{55}Mn-Kerns verbreitert ist. Die Koordinationsverschiebungen der Mangankomplexe liegen bei +20-30 ppm, während die Rheniumkomplexe eine leichte Hochfeldverschiebung von 5-15 ppm aufweisen[10,49,123,124]. Die ^{31}P-chemische Verschiebung des verbrückten, zweikernigen Komplexes 14 unterscheidet sich nur geringfügig von 10d.

2.2.3 ^{55}Mn-NMR-Spektren[a)]

Aus der chemischen Verschiebung in ^{55}Mn-NMR-Spektren lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse in den entsprechenden Komplexen ziehen. Der Faktor, der die chemische Verschiebung am stärksten beeinflußt, ist der paramagnetische Abschirmungsterm, der durch die Näherungsgleichung

$$\sigma_{para} = -const \cdot \overline{\Delta E^{-1}} \langle r^{-3} \rangle c^2$$

beschrieben wird[133,134]. Die chemische Verschiebung ist also von drei Größen abhängig:

ΔE: mittlere Energiedifferenz zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten Metallorbitalen (HOMO und LUMO).

$\langle r^{-3} \rangle$: Maß für die Ausdehnung der 3d-Elektronenwolke.

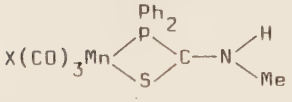
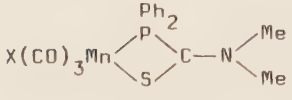
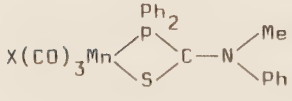
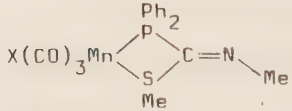
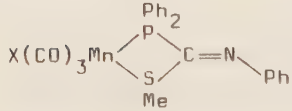
c: Maß für den d-Charakter der Molekülorbitale (Werte zwischen 0 und 1; für ein Orbital mit reinem d-Charakter ist c = 1).

Wie kürzlich an Carbonylmangan-Chelatkomplexen mit Dithioformiat-, Thioformimidat- und Thioformamid-Liganden gezeigt wurde, läßt sich die ^{55}Mn-chemische Verschiebung zur Differenzierung unterschiedlicher Koordinationsformen (S,S oder S,P) und Ringgrößen (4- oder 5-Ring) verwenden[77]. So ist der ^{55}Mn-Kern in viergliedrigen Strukturen mit S,S- gegenüber solchen

---

a) Aufnahme und Interpretation der ^{55}Mn-NMR-Spektren wurden von Herrn Prof. D. Rehder, Univ. Hamburg, durchgeführt und gemeinsam publiziert[123].

Tab. 10. ^{55}Mn-NMR-Daten der Phosphinothioformamid- und -thioformimidoester-Komplexe 10a-c bis 13a-c[a].

Komplex	X		$\delta(^{55}Mn)$ [ppm] Lsg. THF	Lsg. CH_2Cl_2
	Cl	b)	c)	-190(30)
	Br	b)	-395(15)	-325(25)
	I	b)	c)	-600(25)
	Cl	(10a)	-360(25)	-380(30)
	Br	(10b)	-500(20)	-460(30)
	I	(10c)	-730(15)	-610(25)
	Cl	(11a)	-420(30)	-370(20)
	Br	(11b)	-400(50)	-390(40)
	I	(11c)	-710(30)	-600(25)
	Cl	(12a)	-10(15)	+40(10)
	Br	(12b)	-80(25)	-50(10)
	I	(12c)	-270(10)	-190(10)
	Cl	(13a)	+70(10)	+90(10)
	Br	(13b)	-30(10)	+30(10)
	I	(13c)	-170(25)	-140(10)

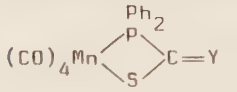
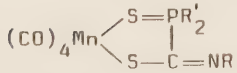
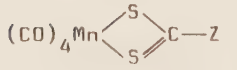
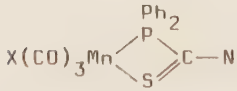
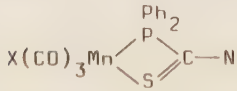
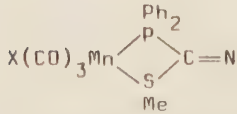
a) gesättigte (10a,b und 11a-c in THF, 13a-b in $CHCl_2$) bzw. 0,05 bis 1,5 molare Lösung; Bruker SWL 3-100 Breitlinienspektrometer, Meßfrequenz 11,2 MHz, zentrales Magnetfeld 1,0440 T; absolute Fehler in Klammern; relativ zu $KMnO_4$. - b) aus Lit.[123]. - c) wegen zu geringer Löslichkeit keine auswertbaren Signale.

mit P,S-Koordination [$(CO)_4MnS_2CNR_2$ bzw. $(CO)_4\overline{MnSC(NR)PPh_2}$] um ca. 500 ppm entschirmt.

Die ^{55}NMR-Spektren der hier beschriebenen Komplexe belegen die hohe Sensitivität der ^{55}Mn-chemischen Verschiebung in Bezug auf geringe Änderungen in der Ligandensphäre[123]. Obgleich es sich generell um Vierring-Systeme mit P,S-Koordination hamdelt, bewirkt der Übergang von den Amid- (10a-c, 11a-c) zu den Imid-Liganden (12a-c, 13a-c) eine Entschirmung des ^{55}Mn-Kerns um durchschnittlich 400 ppm (vgl. Tab. 10). Sogar die Substitution eines N-Methylrests durch N-Phenyl verursacht eine Tieffeldverschiebung des ^{55}Mn-Signals um ca. 70 ppm. Dieser "long-range"-Effekt muß als Hinweis darauf gewertet werden, daß die NR_2- bzw. NR-Gruppe maßgeblich an der Gesamtverteilung der Elektronen im Chelatring beteiligt ist.

Ebenso deutlich wie der Einfluß des Wechsels vom Amid- zum Imid-System wirkt sich die Variation des Halogens auf die ^{55}Mn-chemische Verschiebung aus. So ist in der Reihe Cl < Br < I eine Zunahme der ^{55}Mn-Abschirmung festzustellen, wobei der Schritt von den Bromo- zu den Iodokomplexen im Schnitt doppelt so groß ist wie der von den Chloro- zu den Bromokomplexen. Dieser von Kidd[135] als "normale Halogenabhängigkeit" bezeichnete Effekt wird in nahezu allen Übergangsmetallkomplexen mit nicht abgeschlossener d-Schale des zentralen Metallions beobachtet[136]. Er läßt sich dadurch erklären, daß der paramagnetische Entschirmungsbeitrag mit zunehmender Kovalenz der Metall-Halogen-Bindung (zunehmender Polarisierbarkeit von X) abnimmt[136-138]. Zum Vergleich seien hier nur die $\delta(^{55}Mn)$-Werte der Halogen-manganpentacarbonyle $XMn(CO)_5$ angeführt:
-1104 (X = Cl), -1160 (X = Br), -1485 (X = I)[123,139].

Unter Einbeziehung der in Lit.[77] veröffentlichten Daten lassen sich Mangan-Chelatkomplexe aufgrund ihrer ^{55}Mn-chemischen Verschiebung in die Gruppen I-VI einteilen. Besonders auffällig ist dabei die Abnahme der ^{55}Mn-Abschirmung um mehr als 1000 ppm bei der CO-Substitution von Komplexen der Gruppe I durch ein Halogen (IV-VI), für die es auch Beispiele bei Carbonylmetall-Komplexen anderer Übergangsmetalle gibt[77,133,137,140].

I		(Y = NR, S)	-1620 bis -1450 ppm
II		(R' = Ph, Cy)	-1150 bis - 980 ppm
III		(Z = NR_2, OR, SR)	-1035 bis - 780 ppm
IV		10a-c, 11a-c	- 730 bis - 360 ppm
V		(aus Lit.[123])	- 600 bis - 190 ppm
VI		12a-c, 13a-c	- 270 bis + 70 ppm

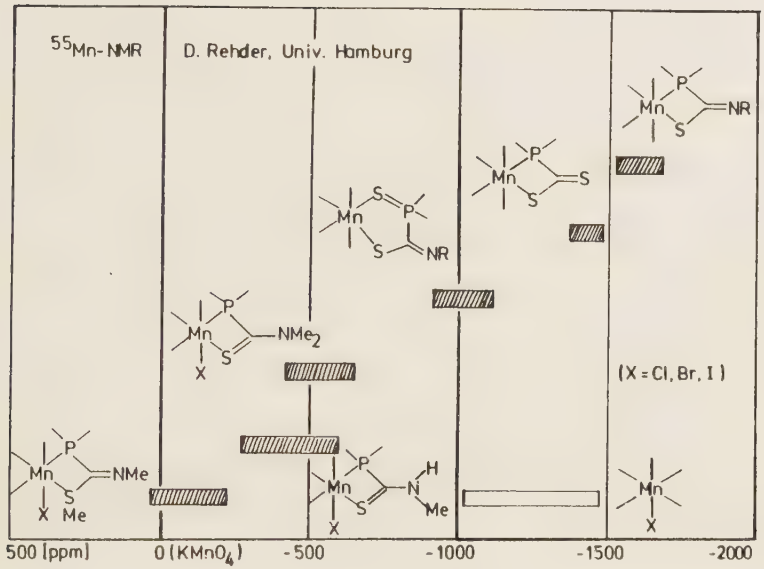


Abb. 21. ^{55}Mn-NMR-Verschiebungsbereiche P,S- (S,S-) koordinierter Carbonylmangan-Chelatkomplexe (schraffiert). Zum Vergleich ist der $\delta(^{55}Mn)$-Bereich der Pentacarbonylmanganhalogenide mit angegeben.

Da der ^{55}Mn-Kern (I = 5/2) über ein Quadrupolmoment (Q = 0,4 x 10^{-28} m^2) verfügt und sich in nicht-kubischer Umgebung befindet, sind die Kernresonanzsignale im allgemeinen sehr breit und nicht ausdifferenziert. Für die Linienbreiten gibt es aber keine so schlüssigen Trends wie für die chemische Verschiebung. Die Signale der Komplexreihen 12a-c und 13a-c (ca. 2 kHz Peak-zu-Peak-Abstand der 1. Ableitung) sind allerdings deutlich schmaler als die der Reihen 10a-c und 11a-c

(5 kHz und mehr). CH_2Cl_2-Lösungen zeigen meist schärfere Signale als THF-Lösungen, und Chlorokomplexe ergeben breitere Signale als Iodokomplexe.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Verwendung des Parameters $\delta(^{55}Mn)$ zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Koordinationsformen und Chelatringgrößen auf Komplexe beschränkt ist, die untereinander hinreichend ähnlich sind. Dies ist der Fall für die Tetracarbonyl-Komplexe mit anionischen Chelatliganden (Gruppe I-III). Im Gegensatz dazu treten beim Übergang zu den Halogentricarbonyl-Komplexen mit neutralem Chelatligand (Gruppe IV-VI) $\delta(^{55}Mn)$-Verschiebungen auf, die in der gleichen Größenordnung liegen wie sie durch Änderung der Koordinationsform oder der Chelatringgröße hervorgerufen werden.

3. Untersuchungen zur CO-Substitution an Phosphinothioformimidat-Carbonylkomplexen des Mangans und Rheniums

3.1 Darstellung und Eigenschaften von phosphinsubstituierten Mangan- und Rheniumthioformimidat-Komplexen

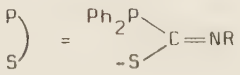
An P,P-, S,S-, S,N- und N,N-Chelatkomplexen der VI. und VII. Nebengruppe wurden bereits intensiv mechanistische und kinetische Untersuchungen zur CO-Substitution mit Lewis-Base-Liganden durchgeführt[63-74]. Zur Prüfung des Substitutionsverhaltens von P,S-Chelatkomplexen der VII. Nebengruppe gegenüber Phosphin- und Phosphitliganden bieten sich die bekannten, leicht zugänglichen Tetracarbonylkomplexe $(CO)_4\overline{MSC(NR)}PPh_2$ (M = Mn: R = Me, Ph; M = Re: R = Me) an[10,14,40,49,63]. Dabei ist der Einfluß des unsymmetrischen P,S-Chelatliganden auf

den stereochemischen Verlauf der Reaktion von Interesse[141].

Die Umsetzung der Tetracarbonylmangan-Komplexe mit Phosphit- und Alkylphosphin-Liganden ergibt bereits bei Raumtemperatur die facialen Monosubstitutionsprodukte (17a, 18a, 21a, 22a, 24a). Schon geringfügige Temperaturerhöhung (>40 °C) hat zur Folge, daß eine Umlagerung in die meridionale Form (mit L trans zur Chelat-PPh_2-Gruppe; vgl. Abschn. 3.2) stattfindet (17b, 18b, 21b, 22b, 24b).

(10)

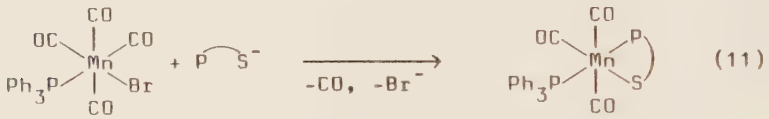
facial (a) meridional (b)



L	M = Mn R = Me	M = Mn R = Ph	M = Re R = Me
PPh_3	15b	23b	25a
PCy_3	16b		
PEt_3	17a,b		
$MePPh_2$	18a,b		
$ClPPh_2$	19a		
$HPPh_2$	20a		
$P(OPh)_3$	21a,b		
$P(OMe)_3$	22a,b	24a,b	26a(b)

Die Reaktionen mit Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin erfordern höhere Temperaturen bzw. photochemische Aktivierung

Dabei bilden sich direkt die meridionalen Komplexe (15b, 16b, 23b); die faciale Form läßt sich nicht nachweisen. Auch die umgekehrte Substitution von cis-$BrMn(CO)_4PPh_3$ [142] mit dem P,S-Chelatliganden führt nur zum meridionalen Produkt 15b.



(11)

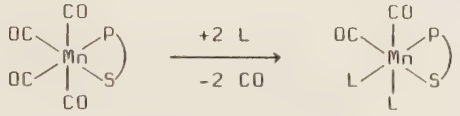
15b

Der Stickstoffsubstituent am Thioformimidat-Liganden hat keinen Einfluß auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion (vgl. 15b/23b und 22a,b/24a,b).

Im Gegensatz zu Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin beobachtet man mit Diphenyl- und Chlordiphenylphosphin selbst unter energischen Reaktionsbedingungen (mehrtägiges Rückfluß-kochen in THF oder UV-Bestrahlung) nur die Bildung der facialen Substitutionsprodukte (19a und 20a). Ebenso bewirkt der Übergang vom Mangan- zum Rheniumkomplex einen veränderten stereochemischen Reaktionsablauf. So erhält man auch unter drastischen Bedingungen sowohl mit Triphenylphosphin als auch mit Trimethylphosphit ausschließlich die facialen Isomeren (25a und 26a). UV-Bestrahlung des Trimethylphosphit-Komplexes 26a führt zwar, wie sich IR-spektroskopisch verfolgen läßt, zur Isomerisierung, jedoch ist die mer-Form 26b instabil und nicht isolierbar.

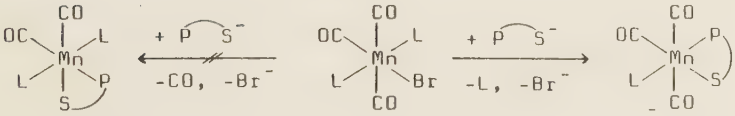
Ein Disubstitutionsprodukt ist nur mit Trimethylphosphit am Mangankomplex erhältlich. Der entstehende Dicarbonylkomplex 27 nimmt die all-cis-Anordnung ein. Die trans-L-Anord-

nung ist sterisch ungünstig, und die trans-CO-Form läßt sich aufgrund der zwei gleich intensiven CO-Absorptionen im IR-Spektrum ausschließen. Versuche zur Mehrfachsubstitution an Brommanganpentacarbonyl führen zu vergleichbaren Ergebnissen[143].



(12)

$L = P(OMe)_3$ / $L = P(OPh)_3$



(13)

21b

Der entsprechende Bis(triphenylphosphit)-Komplex ist weder thermisch noch photochemisch zugänglich. Auch die Metathesereaktion (13) von mer,trans-$BrMn(CO)_3[P(OPh)_3]_2$[132] führt nicht zum Disubstitutionsprodukt, sondern unter Eliminierung eines Triphenylphosphit-Liganden zum meridionalen Komplex 21b.

Während die meridionalen Komplexe 16b, 21b und 22b säulenchromatographisch vorgereinigt werden müssen, sind alle übrigen Substitutionsprodukte durch Umkristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (vgl. Experimenteller Teil, Abschn. 4) in kristalliner Form erhältlich. Die Manganverbindungen sind blaß bis intensiv gelb, die Rheniumkomplexe farblos. Alle Verbindungen bis auf die PEt_3-Derivate 17a,b sind

in festem Zustand luftstabil, in Lösung tritt allmählich Zersetzung ein.

3.2 Diskussion des stereochemischen Verlaufs der Substitutionsreaktion

Für die Substitution an oktaedrischen Chelatkomplexen des Typs $(CO)_4M\widehat{AA}$ sind drei Mechanismen denkbar[70]:

1.) S_N1-Mechanismus mit CO-Dissoziation als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

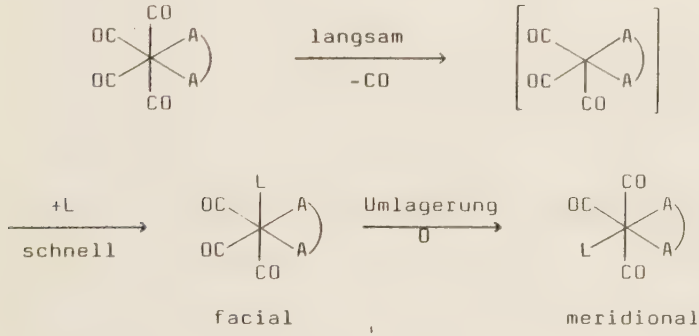
2.) S_N2-Mechanismus mit direktem Angriff des nukleophilen Liganden auf das Substrat.

3.) Reversible Dissoziation einer Metall-Chelat-Bindung mit Angriff des Liganden auf die fünffach koordinierte Zwischenstufe.

Der S_N2-Mechanismus erfordert eine siebenfach koordinierte Zwischenstufe und ist daher für Metalle der ersten Übergangsreihe räumlich ungünstig[144]. Dissoziation einer Metall-Chelat-Bindung wurde als einleitender Schritt bei der photochemischen Substitution an Stannandithiocarboxylat-Komplexen vorgeschlagen[67,74,145]. Die hier untersuchten Phosphinothioformimidat-Komplexe erwiesen sich aber als thermisch und photochemisch so stabil, daß eine Chelat-Ringöffnung unwahrscheinlich ist. Auch IR-spektroskopisch läßt sich keine Änderung der Chelatkoordination feststellen, die sich in einer deutlichen Verschiebung von ν_1(NCS) bemerkbar machen müßte (vgl. Abschn. 3.3.1). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die vorliegenden Substitutionsreaktionen nach einem

S_N2-Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender CO-Dissoziation verlaufen[142,143].

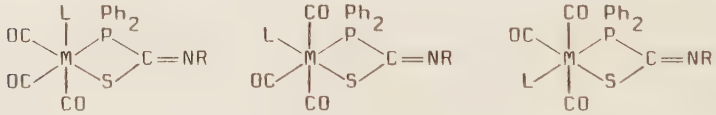
Bei der CO-Substitution an oktaedrischen Komplexen hängt der primäre Reaktionsschritt von der π-Akzeptorstärke der vorhandenen Liganden ab[144]. Die Substitution verläuft über einen quadratisch-pyramidalen Übergangszustand, wobei eine der beiden zueinander trans-ständigen Carbonylgruppen bevorzugt abdissoziiert ("Trans-Effekt"), so daß für den entsprechenden Komplex die faciale Anordnung resultiert[68].



Aus sterischen Gründen stellt jedoch das fac-Isomere in der Regel die thermodynamisch instabilere Form dar, und es schließt sich eine Umlagerung in die mer-Form an[132,143]. Schenk und Müller[73] konnten an Bis(phosphino)ethan-Olefin-Komplexen der VI. Nebengruppe nachweisen, daß die Aktivierungsentropie der fac-mer-Isomerisierung negativ ist. Damit verläuft die Umlagerung entgegen früheren Vorstellungen[132] nicht unter Ligand-Dissoziation, sondern nach einem intramolekularen "Twist"-Mechanismus[146].

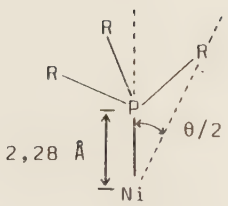
fac Übergangs-zustand mer

Bei Komplexen mit unsymmetrischen Chelatliganden ist grundsätzlich die Ausbildung zweier meridionaler Formen möglich, von denen die sterisch günstigere bevorzugt wird. Im Falle der Phosphinothioformimidat-Komplexe bietet die mer-Form mit L in trans-Anordnung zum Schwefel (II) gegenüber dem fac-Isomeren (I) keine sterischen Vorteile, so daß die trans-P-Anordnung (III) anzunehmen ist.



fac (I) mer (II) (L trans-S) mer (III) (L trans-P)

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, werden Substitutionsreaktionen an Phosphinothioformimidat-Komplexen des Mangans und Rheniums überwiegend von sterischen Faktoren und weniger durch elektronische Parameter wie die π-Akzeptorstärke der Liganden[147] beeinflußt. Die Auswirkung der Raumerfüllung phosphororganischer Liganden auf die Komplexstabilität und -reaktivität wurde am $LNi(CO)_3$-System quantitativ erfaßt[75]. Der dort eingeführte Tolman-Parameter θ drückt den Kegelwinkel von PR_3-Substituenten aus.



Ligand	θ
$P(OMe)_3$	107
$P(OPh)_3$	128
$HPPh_2$	128
PEt_3	132
$MePPh_2$	136
PPh_3	145
PCy_3	170

Damit wird leicht verständlich, daß einerseits nur der sterisch anspruchslose Substituent $P(OMe)_3$ zur Disubstitution am Mangan-Chelatkomplex in der Lage ist, und daß andererseits mit den voluminösen Liganden PPh_3 und PCy_3 am relativ kleinen Manganzentrum nur die räumlich günstigeren meridionalen Tricarbonyl-Komplexe gebildet werden. Wegen des größeren Metallatomradius wird in den Rheniumkomplexen dagegen die faciale Anordnung der Liganden bevorzugt, die der höheren π-Acidität von CO gegenüber den phosphororganischen Liganden besser Rechnung trägt.

Der Vergleich mit dem stereochemischen Verlauf der Substitution an Bis(phosphino)alkan-Chelatkomplexen der Metallhexacarbonyle[67,73] zeigt die große Ähnlichkeit der beiden Chelatsysteme auf; dem steuernden Einfluß des Schwefels im Phosphinothioformimidat-Ligand kommt also nur untergeordnete Bedeutung zu. Diese Befunde stehen in scharfem Kontrast zum Substitutionsverhalten von Mangan- und Rhenium-Komplexen mit S,S-Chelatliganden wie $R_2PS_2^-$ [71], $ROCS_2^-$ [63] und $R_3SnCS_2^-$ [74] sowie unsymmetrischen S,N-Chelatliganden, $RC(S)NMe^-$ [72], bei denen ausschließlich das fac-Isomere entsteht. Die thermo-

dynamische Stabilität der fac-Form dieser Komplexe tritt deutlich bei der photochemischen Substitution des Stannandithiocarboxylat-Komplexes $(CO)_4MnS_2CSnPh_3$ mit Tricyclohexylphosphin zutage, bei der sich die primäre mer-Form in Lösung allmählich in das fac-Isomere umlagert[74]. Der sterische Anspruch der S,S- und S,N-Chelatliganden ist also wesentlich geringer als der von P,S-Liganden, bei denen die Phosphinogruppe eine stark steuernde Wirkung auf den stereochemischen Reaktionsverlauf ausübt.

3.3 Molekülspektren

3.3.1 IR-Spektren

Die facialen und meridionalen Isomeren der Tricarbonyl-Komplexe mit unsymmetrischem Chelatligand haben die Lokalsymmetrie C_s (mer) bzw. C_1 (fac), so daß drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten sind. In der mer-Form sind die Dipolmomentänderungen der einzelnen Normalschwingungen stärker differenziert, und man beobachtet das typische Absorptionsmuster mit wechselnden Intensitäten[132] (vgl. Tab. 11, Abb. 22a,b, Abb. 23 und Abb. 24). Der langwelligste Übergang ist dabei der CO-Gruppe trans zum Chelat-Schwefel zuzuordnen (S hier schlechtester π-Akzeptor) und sollte am wenigsten von der π-Akzeptorstärke des Liganden L beeinflußt werden. Umgekehrt sollte die stärkste Frequenzabhängigkeit für die zu L trans-ständige CO-Gruppe im fac-Isomeren zu erwarten sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß das gesamte $M(CO)_3$-Gerüst von den elektronischen Eigenschaften des Liganden beeinträchtigt wird.

Tab. 11. IR-Daten der Komplexe 15-27 [cm^{-1}].

Komplex	ν(CO); $CHCl_3$-Lsg.	ν(CO); fest, KBr	ν(C=N); fest, KBr
15b	2031 w, 1953 vs, 1909 m	2032 w, 1950 vs, 1908 s	1571 m
16b	2021 w, 1940 vs, 1895 m	2022 w, 1943 vs, 1885 s	1570 m
17a	2012 vs, 1944 s, 1907 ms	2004 vs, 1941 vs, 1931 vs, 1906 vs	1567 m
17b	2025 w, 1944 vs, 1902 m	2022 w, 1940 vs, 1891 s	1573 m
18a	2017 vs, 1951 s, 1914 ms	2001 vs, 1942 vs, 1898 vs	1582 m
18b	2031 w, 1952 vs, 1908 m	2032 w, 1941 vs, 1896 s	1564 m
19a	2035 vs, 1975 s, 1928 ms	2037 vs, 1962 vs, 1928 vs	1598 m
20a	2020 vs, 1955 s, 1918 ms	2022 vs, 1958 vs, 1915 vs	1578 m
21a	2030 vs, 1970 s, 1932 ms	2030 vs, 1968 vs, 1918 vs	1570 m
21b	2046 w, 1974 vs, 1932 m	2043 w, 1975 vs, 1925 s	1570 m
22a	2025 vs, 1962 s, 1923 ms	2020 vs, 1970 vs, 1921 vs	1576 m
22b	2041 w, 1965 vs, 1923 m	2039 w, 1957 vs, 1910 s	1570 m
23b	2032 w, 1954 vs, 1911 m	2023 w, 1944 vs, 1910 s	1553 m
24a	2026 vs, 1962 s, 1924 ms	2019 vs, 1960 vs, 1920 vs	1539 m
25a	2026 vs, 1951 s, 1910 ms	2022 vs, 1950 vs, 1902 vs	1573 m
26a	2035 vs, 1959 s, 1916 ms	2032 vs, 1968 vs, 1920 vs	1580 m
27	1965 vs, 1883 vs	1965 vs, 1875 vs	1580 m

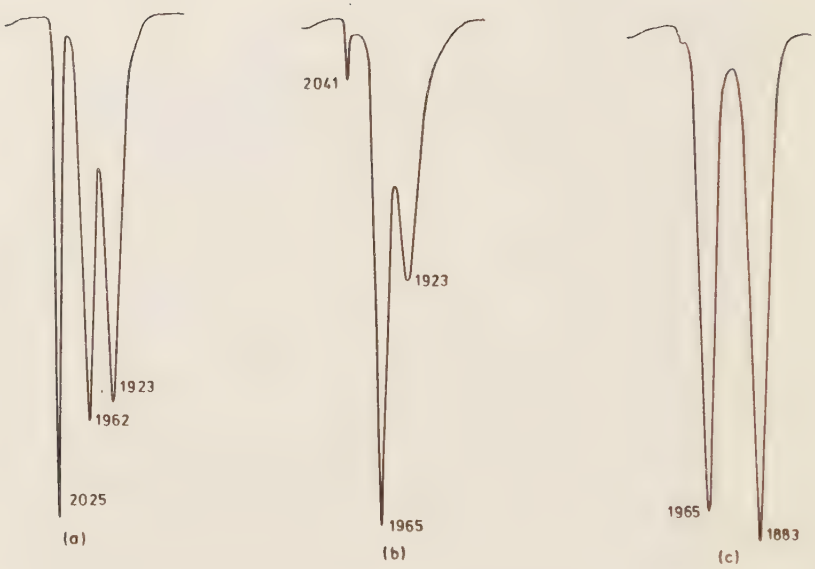


Abb. 22. CO-Valenzabsorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von
fac-$(CO)_3[P(OMe)_3]\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (22a) (a),
mer-$(CO)_3[P(OMe)_3]\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (22b) (b) und
cis-$(CO)_2[P(OMe)_3]_2\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (27) (Lsg. $CHCl_3$)

Man beobachtet innerhalb der mer- bzw. fac-Reihe generell eine Zunahme der ν(CO)-Frequenzen mit wachsender π-Akzeptorstärke von L. Daraus ergibt sich folgende Anordnung der in dieser Arbeit verwendeten Liganden nach ansteigenden ν(CO)-Frequenzen:

$PCy_3 < PEt_3 < MePPh_2 < PPh_3 < HPPh_2 < P(OMe)_3 < P(OPh)_3 < ClPPh_2$

Außer dem sterischen Parameter θ hat Tolman[75] für die elektronischen Eigenschaften phosphororganischer Liganden den

Parameter χ eingeführt. Er ist ein quantitatives Maß für die Donor-Akzeptor-Eigenschaften eines Liganden im System $LNi(CO)_3$. Als Bezugspunkt dient dabei der Tri-t-butylphosphin-Komplex. Vergleicht man die χ-Werte der hier benutzten Liganden mit ihrer empirischen Anordnung nach zunehmenden ν(CO)-Frequenzen, so erhält man dieselbe Reihenfolge, nur $ClPPh_2$ und $P(OPh)_3$ sind vertauscht.

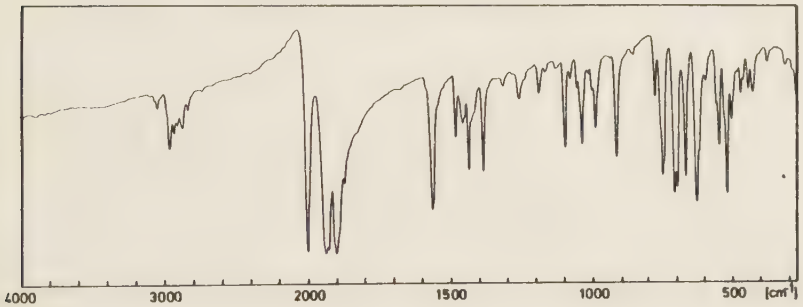


Abb. 23. IR-Spektrum von fac-$(CO)_3(PEt_3)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (17a) (fest, KBr).

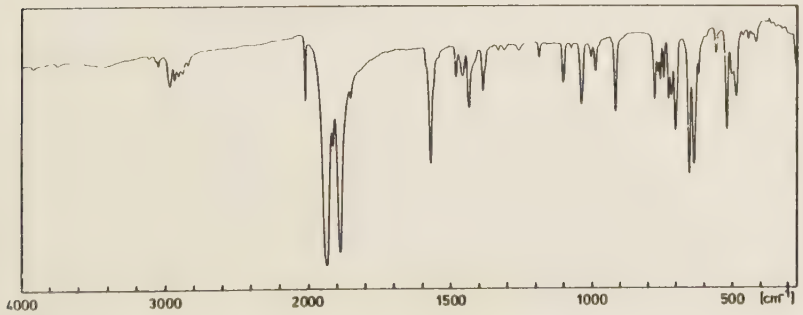


Abb. 24. IR-Spektrum von mer-$(CO)_3(PEt_3)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (17b) (fest, KBr).

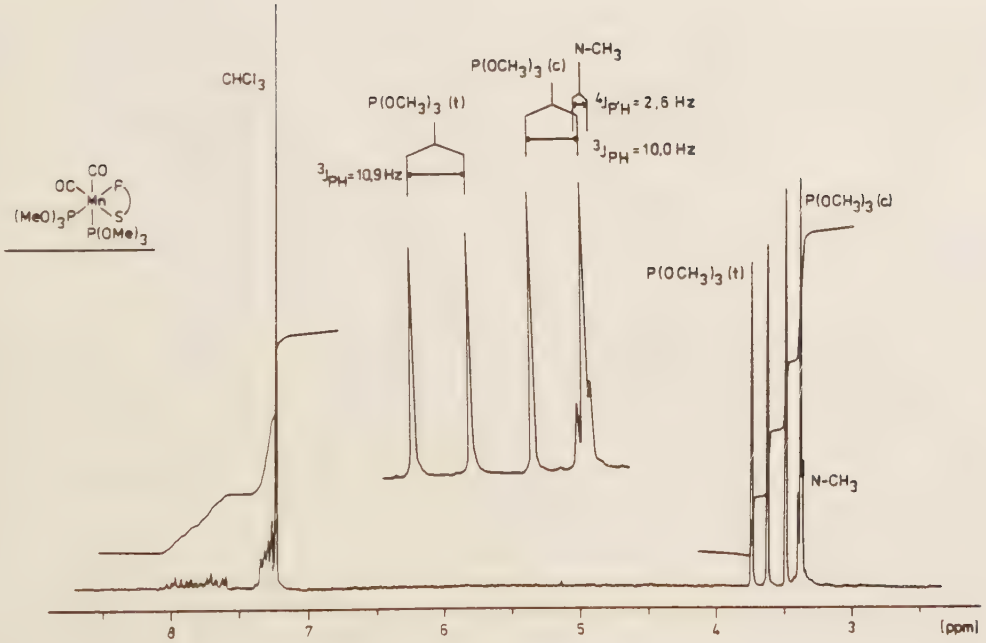


Abb. 25. ^{1}H-NMR-Spektrum von cis-$(CO)_2[P(OMe)_3]_2\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (27) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 90 MHz; c = $P(OMe)_3$ cis zu Chelat-P, t = $P(OMe)_3$ trans zu Chelat-P).

Die ν(C=N)-Frequenzen des Chelatliganden zeigen dagegen keine systematische Abhängigkeit von der π-Akzeptorstärke der Liganden. Mit 1564-1589 cm^{-1} für die N-Methylderivate liegen sie im Bereich des unsubstituierten Tetracarbonylkomplexes (1572 cm^{-1})[10,49]; lediglich der $ClPPh_2$-Komplex 19a weist eine etwas kurzwelligere Absorption auf. Auch die langwellige Verschiebung von ν(C=N) um ca. 20 cm^{-1} beim Übergang vom N-Methyl- zum N-Phenylsubstituenten entspricht dem Verhalten der Tetracarbonylkomplexe.

3.3.2 ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren

Mit 3,38-3,46 ppm liegt δ(N-Me) der substituierten Komplexe ebenso wie die Kopplungskonstante $^4J_{PH}$ (2,6-2,9 Hz) im Bereich der Tetracarbonyl-Ausgangsverbindungen[10,44,49]. Nur der Rheniumkomplex 26a weist eine geringfügige Hochfeldverschiebung für δ(N-Me) auf, während die Methylgruppe in der Chlordiphenylphosphin-Verbindung 19a leicht entschirmt wird (vgl. Tab. 12). Auffällig ist die stark verkleinerte $^4J_{PH}$-Kopplungskonstante von 19a (1,8 Hz; vgl. auch ν(C=N) im IR-Spektrum). Auch in den beiden meridionalen Komplexen 17b, 18b ist die $^4J_{PH}$-Kopplung deutlich kleiner als in den betreffenden facialen Isomeren 17a und 18a. Die Alkylsignale der Phosphin- und Phosphitsubstituenten in 17a,b, 18a,b und 22a,b zeigen beim Übergang vom facialen zum meridionalen Isomeren eine Entschirmung um 0,2-0,5 ppm, die auf den größeren Abstand zur PPh_2-Gruppe des Chelatliganden in der meridionalen Form zurückzuführen ist. Die stärkere Abschirmung des facialen $P(OMe)_3$-Substi-

Tab. 12. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Komplexe 15-27.

	^{1}H-NMR[a]			$^{13}C\{^{1}H\}$NMR[b]		
	δ N-CH_3	δ(P-Alkyl)		δ(N-CH_3)	δ(P-Alkyl)	
15b	3,38 d			38,9 d		
	(2,9)			(20,0)		
16b	3,43 d	2,24-1,05 mc	(P-Cy)	37,6 d	29,7-26,2 mc	(P-Cy)
	(2,9)			(16,3)		
17a	3,39 d	1,95-1,14 mc[c]	(P-CH_2-)	39,0 d	17,4 dd	(P-$\underline{C}H_2$-)
	(2,9)	0,95 dt	(P-CH_2CH_3)	(17,0)	$^{1}J_{PC}$ 21,4; $^{3}J_{P'C}$ 2,0	
		$^{3}J_{HH}$ 7,6; $^{3}J_{PH}$ 15,2			7,7 d	(P-$CH_2\underline{C}H_3$)
					$^{2}J_{PC}$ 4,0	
17b	3,38 d	1,87 dq[c]	(P-CH_2-)	39,0 d	20,7 d	(P-$\underline{C}H_2$-)
	(2,3)	$^{3}J_{HH}=^{2}J_{PH}$ 7,6		(20,0)	$^{1}J_{PC}$ 24,0	
		1,16 dt	(P-CH_2CH_3)		7,5 s	(P-$CH_2\underline{C}H_3$)
		$^{3}J_{HH}$ 7,6; $^{3}J_{PH}$ 15,2				
18a	3,46 d	1,47 d	(P-CH_3)	39,2 d	11,6 dd	(P-$\underline{C}H_3$)
	(2,6)	$^{2}J_{PH}$ 7,6		(16,8)	$^{1}J_{PC}$ 24,4; $^{3}J_{P'C}$ 2,0	
18b	3,38 d	2,09 d	(P-CH_3)	38,2 d	10,9 d	(P-$\underline{C}H_3$)
	(2,4)	$^{2}J_{PH}$ 7,3		(17,0)	$^{1}J_{PC}$ 27,8	
19a	3,55 d			46,8 d		
	(1,8)			(11,0)		
20a	3,43 d	5,39 dd[c]	(N-PPh_2)	38,9 d		
	(2,6)	$^{1}J_{PH}$ 350; $^{3}J_{P'H}$ 13,4		(17,5)		
21a	3,42 d			38,5 d		
	(2,9)			(18,0)		
21b	3,38 d			38,9 d		
	(2,7)			(18,3)		
22a	3,42 d	3,52 d	(P-OCH_3)	38,8 d	52,8 d	(P-OCH_3)
	(2,9)	$^{3}J_{PH}$ 10,2		(17,6)	$^{2}J_{PC}$ 8,1	
22b	3,40 d	3,74 d	(P-OCH_3)	38,9 d	52,4 d	(P-OCH_3)
	(2,9)	$^{3}J_{PH}$ 11,3		(18,2)	$^{2}J_{PC}$ 8,0	
24a		3,51 d	(P-OCH_3)		52,9 d	(P-OCH_3)
		$^{3}J_{PH}$ 10,2			$^{2}J_{PC}$ 8,1	
25a	3,21 d			37,9 d		
	(2,7)			(17,5)		
26a	3,41 d	3,45 d	(P-OCH_3)	37,8 d	52,5 d	(P-OCH_3)
	(2,8)	$^{3}J_{PH}$ 10,8		(17,5)	$^{2}J_{PC}$ 6,1	
27	3,39 d	3,44 d	(P-OCH_3)$_c$[d]	38,9 d	51,8 d	(P-OCH_3)
	(2,6)	$^{3}J_{PH}$ 10,0		(17,0)	$^{2}J_{PC}$ 6,0	
		3,69 d	(P-OCH_3)$_t$[d]		52,5 d	(P-OCH_3)
		$^{3}J_{PH}$ 10,9			$^{2}J_{PC}$ 8,0	

a) $CHCl_3$-Lsg., int. TMS-Standard; δ [ppm], $|^{4}J_{PH}|$ - Kopplungskonstanten in Klammern [Hz]. - b) wie unter a); $|^{3}J_{PC}|$ - Kopplungskonstanten in Klammern. - c) 400 MHz - Messung. - d) c = cis zu Chelat-P, t = trans zu Chelat-P.

tuenten bewirkt im Rheniumkomplex 26a und im disubstituierten Mangankomplex 27 eine Überlagerung der N-Methyl- und fac-$P(OMe)_3$-Dubletts (vgl. Abb. 25).

Im meridionalen PEt_3-Produkt 17b findet man für die Methylenprotonen ein äquidistantes Fünfliniensignal mit dem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1 (vgl. Abb. 26). Dies entspricht einem Dublett von Quartetts, in dem die $^2J_{PH}$-Kopplungskonstante dem Betrag nach gleich groß wie $^3J_{HH}$ ist (näherungsweise Analyse nach 1. Ordnung). Die Methylprotonen der PEt_3-Gruppe erscheinen ebenfalls als ein äquidistantes Fünfliniensignal, jedoch mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:2:2:1, wie man es für ein Dublett von Tripletts erhält, in dem der Betrag der $^3J_{PH}$-Kopplungskonstante doppelt so groß ist wie der von $^3J_{HH}$. Die PEt_3-Signale des facialen Isomeren 17a ergeben infolge der Asymmetrie des Moleküls im 90-MHz-Spektrum ein unübersichtliches Multiplett. Erst in der 400 MHz-Aufnahme lassen sich die Signale zuordnen (vgl. Abb. 27). Die Methylprotonen des PEt_3-Substituenten zeigen das gleiche Fünfliniensignal wie im meridionalen Isomeren 17b; die nicht äquivalenten Methylenprotonen erscheinen jedoch als symmetrisches Multiplett, das nach den Regeln 1. Ordnung nicht interpretierbar ist[148,149]. Das Dublett von Dubletts des P-H-Protons in 20a ($^1J_{PH}$ = 350 Hz, $^3J_{P'H}$ = 13,4 Hz) wird nur im 400 MHz-Spektrum sichtbar (vgl. Abb. 28); im 80 MHz-Spektrum sind die vier Linien vom Multiplett der Phenylprotonen bzw. vom N-Methyldublett überlagert.

Auch in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der substituierten Komplexe stimmen chemische Verschiebung und Phosphorkopplung (δ = 37,6-39,2 ppm; $^3J_{PC}$ = 16,3-20,0 Hz) der N-Methyl-

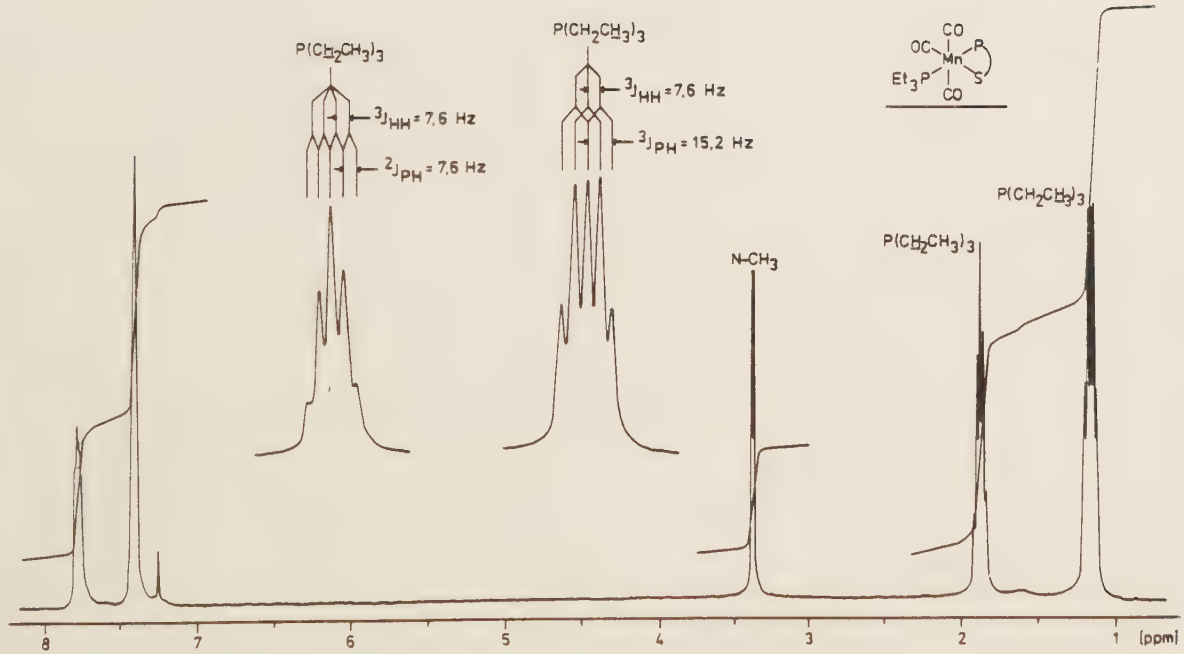


Abb. 26. ^{1}H-NMR-Spektrum von mer-$(CO)_3(PEt_3)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (17b) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

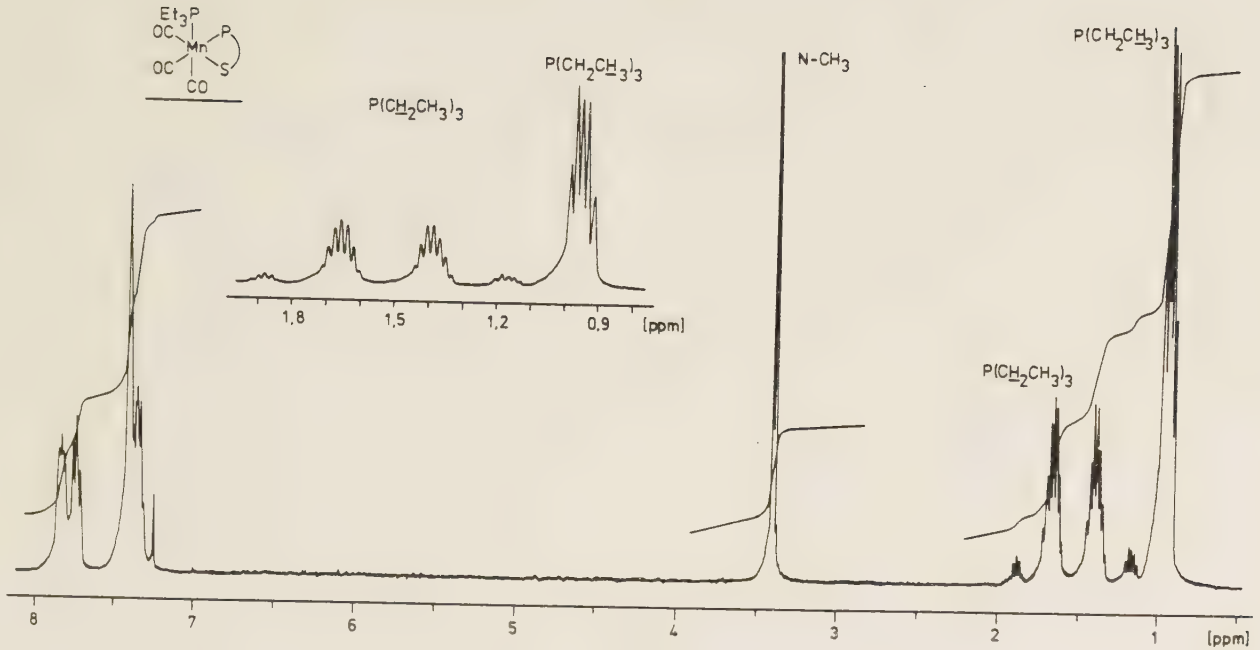


Abb. 27. ^{1}H-NMR-Spektrum von fac-$(CO)_3(PEt_3)\overline{MnSC(NMe)}PPh_2$ (17a) (Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

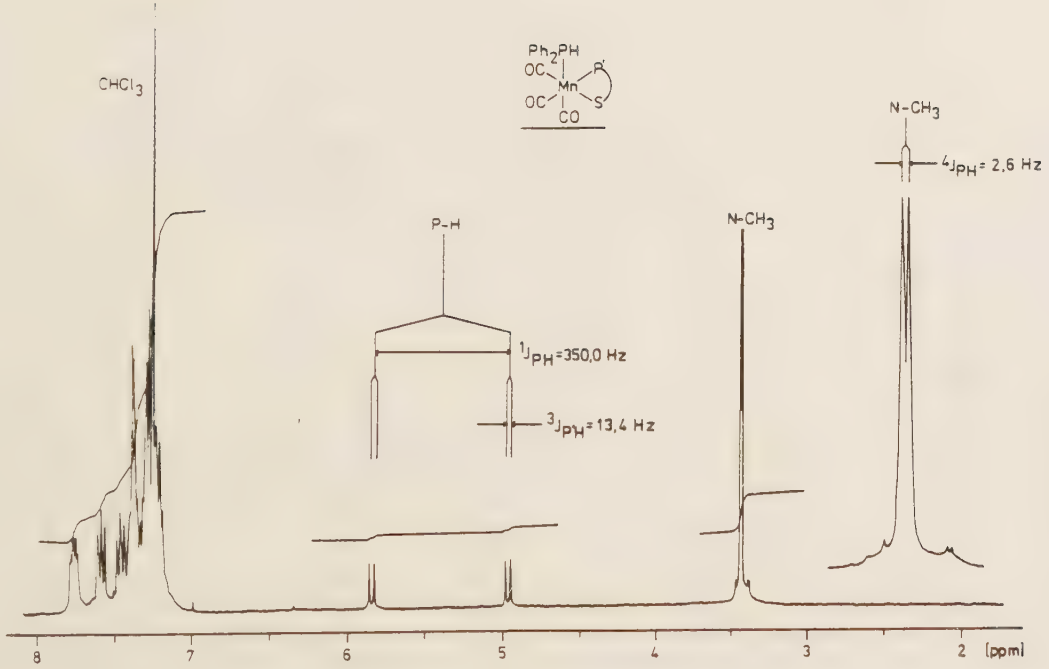


Abb. 28. ^{1}H-NMR-Spektrum von fac-$(CO)_3(HPPh_2)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (20a)
(Lsg. $CDCl_3$, Meßfrequenz 400 MHz).

gruppen gut mit den Daten der unsubstituierten Ausgangsverbindung überein (δ = 38,6 ppm; $^3J_{PC}$ = 18,0 Hz)[10,44,49]. Nur der Chlordiphenylphosphin-Komplex 19a zeigt mit δ = 46,8 ppm und $^3J_{PC}$ = 11,0 Hz wieder eine starke Abweichung. Die im ^{1}H-NMR-Spektrum festgestellte Entschirmung der Alkylsignale von 17a,b, 18a,b und 22a,b beim Übergang vom facialen zum meridionalen Isomeren läßt sich auch für die P-Methylgruppe in 18a,b bzw. die P-CH_2-Gruppe in 17a,b nachweisen. Bemerkenswert ist die Feinaufspaltung des P-Methyl- bzw. P-Methylen-Signals in den facialen Komplexen 17a und 18a, die durch eine cis-$^3J_{PC}$-Kopplung mit dem Chelatphosphor verursacht wird. Im Gegensatz dazu läßt sich eine trans-$^3J_{PC}$-Kopplung in den meridionalen Isomeren 17b und 18b nicht beobachten (vgl. cis- und trans-$^2J_{PP'}$-Kopplungen, Abschn. 3.3.3).

3.3.3 $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren findet man bei Raumtemperatur für die Mangankomplexe aufgrund des ^{55}Mn-Kernquadrupolmoments nur stark verbreiterte Signale. Erst bei Temperaturen von -40 bis -50 °C lassen sich die $^2J_{PP'}$-Kopplungen auswerten (vgl. Tab. 13); nur im Diphenylphosphin-Komplex 20a sind die Signale noch so stark verbreitert, daß keine Kopplung aufgelöst wird. Chelatphosphor- und Substituentphosphor-Signale können in den meisten Fällen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung zugeordnet werden (zum Vergleich: $\delta(^{31}P)$ in $(CO)_4\overline{MSC(NR)}PPh_2$ für M = Mn 29 bis 43 ppm, für M = Re -5 bis -9 ppm)[10,44,49]. Die $^{31}P\{^1H\}$-

Tab. 13. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Komplexe 15-27[a].

	δ(P'-Chelat)	δ(P-Ligand)	$^{2}J_{PP'}$	Δδ(P-Ligand)[b]
15b	46,8 d	65,8 d	19	71,2
16b	53,7 d	63,8 d	14	52,5
17a	39,3 d[c]	33,5 d[c]	46	53,9
17b	48,8 d[c]	50,9 d[c]	11	71,3
18a	38,9 d	27,7 d	45	55,8
18b		47,7[d]	17	75,8
19a	102,9 d[c]	100,4 d[c]	53	18,9
20a	47 b[e]	45 b[e]		81,5
21a	39 d	155 b[f]	60	29,0
21b	44 d	175 b[f]	60	49,0
22a	41 d	163 b[f]	60	23,0
22b	48,2 d	187 b[f]	50	47,0
23b	48,4 d	54,3 d	20	59,7
24a	41,9 d	163 b[f]	70	23,0
25a	-8,9 d	4,2 d	27	9,6
26a	-5,6 d	118,8 d	37	-21,8
27[g]	51,6 "t"	P_A: 163,1 dd	$^{2}J(P_A,_BP_X)$ 70	23,1
		P_B: 193,6 dd	$^{2}J(P_AP_B)$ 102	53,6

a) $CHCl_3$-Lsg., ext. H_3PO_4-Standard, T = 223-233 K; δ [ppm], $|^{2}J_{PP'}|$ [Hz]. - b) δ(^{31}P)-Werte der freien Liganden aus Lit.[151]; positives Vorzeichen für Koordinationsverschiebung Δδ: Tieffeldverschiebung gegenüber freiem Ligand. - c) AB-Spinsystem, Zuordnung unsicher. - d) AB-Spinsystem, nur als Pseudotriplett aufgelöst, Kopplungskonstante abgeschätzt. - e) AB-Spinsystem, trotz Tieftemperaturmessung breite Signale, Kopplung nicht aufgelöst. - f) trotz Tieftemperaturmessung breite Signale. - g) P_A = Phosphit-P cis zu Chelat-P, P_B = Phosphit-P trans zu Chelat-P, P_X = Chelat-P, vgl. auch Abb. 29.

Spektren von 17a,b, 18b, 19a und 20a müssen als AB-Spinsystem interpretiert werden[101]; eine eindeutige Signalzuordnung zum Chelat- bzw. Substituentphosphor ist wegen der geringen Differenz der chemischen Verschiebung nicht in jedem Fall möglich.

Die ^{31}P-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta$ der Alkyl- und Phenylphosphinsubstituenten fallen im Mittel etwas größer als die der Phosphitsubstituenten aus. Generell ist in den meridionalen Komplexen eine Entschirmung des Substituentphosphors um ca. 20 ppm gegenüber dem facialen Isomeren festzustellen; für den Chelatphosphor ist dieser Effekt etwas schwächer ausgeprägt (5-10 ppm).

Die $^{2}J_{pp'}$-Kopplungskonstanten der Phosphitkomplexe 21a,b 22a,b und 24 betragen 50-70 Hz; im Rheniumkomplex 26a ist die Kopplung auf 37 Hz verringert. Während sich die $^{2}J_{pp'}$-Kopplungskonstanten in den Phosphitkomplexen für das faciale und meridionale Isomere nicht wesentlich unterscheiden, findet man bei den PEt_3- bzw. $MePPh_2$-substituierten Verbindungen 17a,b und 18a,b in der facialen Form eine dem Betrag nach wesentlich größere $^{2}J_{pp'}$-Kopplungskonstante als in der meridionalen Form. Dies widerspricht der Erwartung, daß cis-Kopplungen kleiner als trans-Kopplungen sind, ist aber durchaus nicht außergewöhnlich. So wurden beispielsweise auch in oktaedrischen, disubstituierten Chrom(0)-Komplexen in der cis-Form größere $^{2}J_{pp'}$-Kopplungskonstanten als im trans-Isomeren gefunden[150].

Von besonderem Interesse ist das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des disubstituierten Komplexes 27 (vgl. Abb. 29), bei dem es sich um ein ABX-Spinsystem handelt[101]. Man würde für den Chelat-

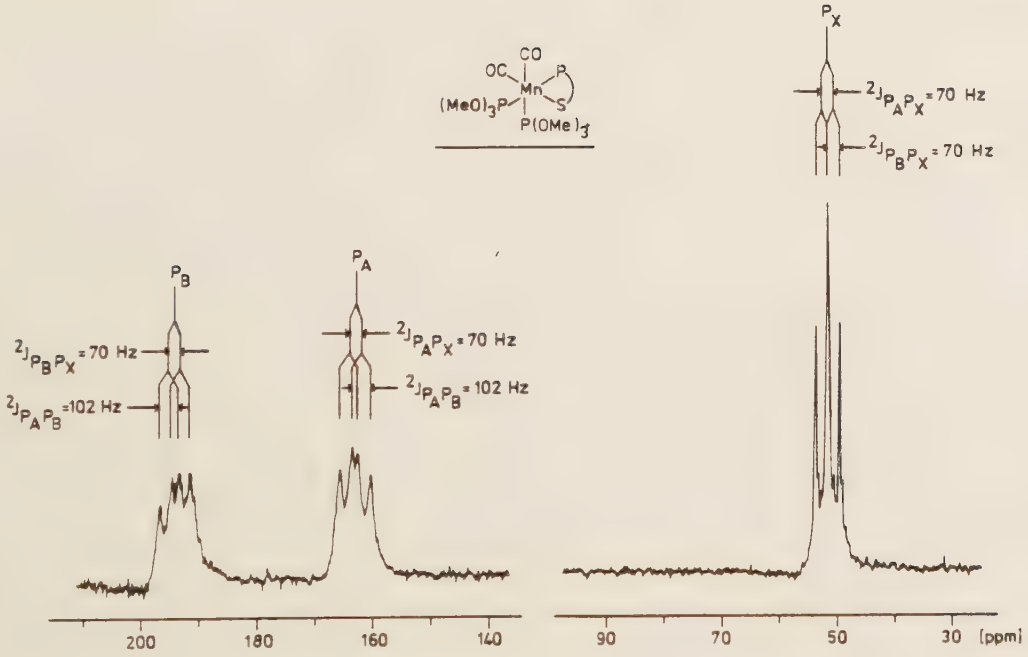


Abb. 29. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von cis-$(CO)_2[P(OMe)_3]_2\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ (27)
(Lsg. $CHCl_3$, Meßfrequenz 32,391 MHz; P_A = $P(OMe)_3$ cis zu Chelat-P,
P_B = $P(OMe)_3$ trans zu Chelat-P, P_X = Chelat-P).

phosphor ein Dublett von Dubletts erwarten; da aber die beiden Kopplungskonstanten $^2J(P_AP_X)$ und $^2J(P_BP_X)$ gleich groß sind, überlagern sich die Dubletts zu einem Pseudo-Triplett. Für die ^{31}P-Kerne der beiden Phosphitsubstituenten beobachtet man aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten Dubletts von Dubletts.

3.3.4 ^{55}Mn-NMR-Spektren[a)]

An den pseudooktaedrischen Komplexen $[V(CO)_{6-n}(PR_3)_n]^-$ und $Mo(CO)_{6-n}(PR_3)_n$ [133,136,152-156] wurde der Einfluß phosphororganischer Substituenten auf die ^{51}V- und ^{95}Mo-chemische Verschiebung bereits ausführlich untersucht. Zunahme von n, wachsender Raumanspruch des Phosphorliganden (vgl. Tolman-Parameter θ[75], Abschn. 3.2) und abnehmende Elektronegativität von R bewirken eine Entschirmung des ^{51}V- und ^{95}Mo-Kerns. Dies wird bedingt durch die Abnahme der Gesamt-π-Wechselwirkung bei der Substitution des starken π-Akzeptors CO durch ein Phosphin. Andererseits beobachtet man in den Komplexen $[Mn(CO)_5PR_3]^+$ eine leichte Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Ausgangskomplex $[Mn(CO)_6]^+$; dieser Effekt ist hier stärker als die Abnahme der Gesamt-π-Wechselwirkung[133,157].

Die ^{55}Mn-chemischen Verschiebungen der in dieser Arbeit untersuchten Substitutionsprodukte fallen wie erwartet in den Bereich der Gruppe I (vgl. Abschn. 2.2.3)[123,158]. Die Trends bei der Variation der Phosphorliganden stimmen mit

---

a) siehe Fußnote Abschn. 2.2.3

Tab. 14. ^{55}Mn-NMR-Daten der Komplexe 15-24 und 27[a].

Komplex		$\delta(^{55}Mn)$ [ppm] 298-300 K	333-335 K
$(CO)_4\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$[b]		-1545	
mer-$(CO)_3(PR_3)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$			
PR_3 = $P(OMe)_3$	(22b)	-1534	
$P(OPh)_3$	(21b)	-1516	
PCy_3	(16b)	-1457	
PEt_3	(17b)		-1432
$MePPh_2$	(18b)	-1370	
PPh_3	(15b)	-1345	
fac-$(CO)_3(PR_3)\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$			
PR_3 = $P(OMe)_3$	(22a)	-1477	-1450[c]
$P(OPh)_3$	(21a)	-1431[d]	-1414[e,f]
$HPPh_2$	(20a)	-1437	-1395[c]
PEt_3	(17a)	-1381[c]	-1340[c]
$MePPh_2$	(18a)	-1302	-1264[c]
$ClPPh_2$	(19a)	-1090	
cis-$(CO)_2[P(OMe)_3]_2\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$	(27)	-1319	-1261[f]
$(CO)_4\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$[b]		-1530	
mer-$(CO)_3(PPh_3)\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$	(23b)	-1400	
fac-$(CO)_3[P(OMe)_3]\overline{MnSC(NPh)PPh_2}$	(24b)	-1481	-1433

a) unterstrichene Werte: Bruker WH 90 PFT Spektrometer, Meßfrequenz 22,31 MHz; andere: Bruker SWL 3-100 Breitlinienspektrometer (zentrales Feld 1,518 T, Meßfrequenz 16,0 MHz); alle Daten für THF-Lösung (ca. 0,05-0,1 molar) und relativ zu $KMnO_4$. - b) aus Lit.[77,123]. - c) Kopplung unvollständig aufgelöst. - d) bei 305 K. - e) bei 320 K. - f) Kopplung aufgelöst, vgl. Text.

den Ergebnissen für die Vanadin- und Molybdäncarbonyl-Komplexe überein. Im Vergleich zum Tetracarbonyl-Ausgangskomplex sind die relativ breiten Signale ($W_{1/2}$ mehrere kHz) der meridionalen Isomeren um bis zu 200 ppm (R = Ph, 15b, 23b) nach tiefem Feld verschoben (vgl. Tab. 14). Der Übergang zur facialen Form führt zu einer weiteren Entschirmung und ergibt schärfere Signale ($W_{1/2}$ ca. 600 Hz). Ein vergleichbarer Entschirmungseffekt wurde bei der mer-fac-Isomerisierung von $Mo(CO)_3[P(OMe)_3]_3$ beobachtet[153,159]. Im Disubstitutionsprodukt 27 nimmt die Tieffeldverschiebung des ^{55}Mn-Signals noch zu. Für identische Phosphorliganden erhält man so die allgemeine Reihenfolge zunehmender Entschirmung des ^{55}Mn-Kerns:

$$(CO)_4MnP\hat{S} < mer\text{-}(CO)_3(PR_3)MnP\hat{S} < fac\text{-}(CO)_3(PR_3)MnP\hat{S} < cis\text{-}(CO)_2(PR_3)_2MnP\hat{S}$$

Diesem Trend überlagert sich der spezielle Einfluß des Organorestes R. Die durch den Substituenten bedingte Abschirmung nimmt in der Reihenfolge

$$P(OMe)_3 > P(OPh)_3 > HPPh_2 > PCy_3 > PEt_3 > MePPh_2 > PPh_3 >> ClPPh_2$$

ab; mit Ausnahme der Lage von $HPPh_2$ steht dieses Ergebnis in Einklang mit den Daten vergleichbarer Molybdän- und Vanadin-Systeme[133,136,152-156].

Auffällig ist die starke Temperaturabhängigkeit der $\delta(^{55}Mn)$-Werte, die bis zu 1,2 ppm/Grad beträgt. Mit zunehmender Temperatur wird der ^{55}Mn-Kern erwartungsgemäß entschirmt[160]. Aufgrund der abnehmenden Viskosität der Lösung bewirkt die Temperaturerhöhung außerdem eine Reduzierung der Signalhalbwertsbreiten. Durch die Aufnahme der Spektren bei 333-335 K

konnten in zwei Fällen direkte ^{55}Mn-^{31}P-Kopplungen beobachtet werden. So erhält man im Triphenylphosphit-Komplex 21a ein strukturiertes Signal mit Kopplungskonstanten von $^{1}J(Mn\text{-}\underline{P}OPh)$ = 400 Hz und $^{1}J(Mn\text{-}\underline{P}Ph)$ = ca. 140 Hz (nur teilweise aufgelöst). Im disubstituierten Komplex 27 ist das Kopplungsmuster komplizierter (vgl. Abb. 30). Für dieses ABXM-System (A, B = $P(OMe)_3$, X = $Ph_2PC(NMe)S^-$) findet man ein Pseudo-Triplett ($^{1}J(Mn\text{-}\underline{P}OMe)$ = 405 Hz) mit einer Feinaufspaltung ($^{1}J(Mn\text{-}\underline{P}Ph)$ = 165 Hz). Mangan-Phosphor-Kopplungen wurden bisher erst in wenigen Fällen bei $[Mn(CO)_{6-n}(PR_3)_n]^+$-Komplexen (n = 1, PR_3 = $MePPh_2$: J = 170 Hz; n = 2, PR_3 = $P(OMe)_3$: J = 330 Hz) beobachtet[133,136,157].

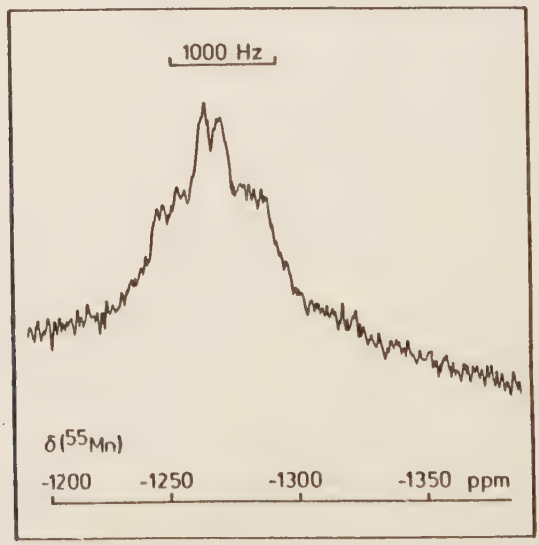


Abb. 30. ^{55}Mn-NMR-Spektrum von cis-$(CO)_2[P(OMe)_3]_2\overline{MnSC(NMe)}PPh_2$ (27) (Lsg. THF, Meßfrequenz 22,31 MHz).

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeitsschritte mit Ausnahme der Umkristallisation der sekundären und tertiären Phosphinothioformamide sowie ihrer Phosphinsulfide und -oxide erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und N_2-gesättigt. THF, Diethylether und n-Hexan wurden jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert. Für die chromatographischen Trennungen wurde ausgeheiztes Kieselgel (Merck-Schuchardt & Co; 0,06-0,2 mm) verwendet.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die sekundären Phosphinothioformamide[38], das P=O-Derivat 1-(Diphenylphosphoryl)-N-methylthioformamid[6,11,93,94], sowie N-Methyl-N-phenylthiocarbamoylchlorid[82] wurden nach Literaturangaben dargestellt. N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid (Fluka AG) und N-Methyl-N-phenylformamid (Merck-Schuchardt & Co) wurden käuflich erworben. Die Phosphine $HPPh_2$[160], $MePPh_2$[161], $BzPPh_2$[162], das Phosphinoxid $HP(O)Ph_2$[163] sowie die mit Tetramethylethylendiamin stabilisierten Phosphinomethanide $Ph_2PCH_2Li\cdot TMEDA$, $Ph_2PCHPhLi\cdot TMEDA$[89] und das Methylphosphinit Ph_2POMe[164] sind nach Literaturvorschriften zugänglich. Die Phosphine PCy_3, $HPCy_2$ und PEt_3 wurden

von Strem Chemicals, Inc., bezogen. Dimangan- und Dirheniumdecacarbonyl gewinnt man nach den bekannten Hochdrucksynntheseverfahren[165-167]; die Metallcarbonylhalogenide $XM(CO)_5$ (X = Cl, Br, I; M = Mn, Re) entstehen durch Halogenierung der Dimetalldecacarbonyle in CCl_4[168,169]. Die Komplexe cis-$(CO)_4(PPh_3)MnBr$[142], trans-$[P(OPh)_3]_2(CO)_3MnBr$[132] und $(\mu\text{-}Br)_2Re_2(CO)_6(THF)_2$[129,130] sind nach Literaturmethoden erhältlich.

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Elementaranalysengerät der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. Für die Schwefel- und Halogenanalysen wurden die Verbindungen nach Schöniger[170] aufgeschlossen. Chlorid und Bromid titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[171], Iodid nach Leipert[172,173] mit Natriumthiosulfat; für die Schwefelbestimmung wurde Bariumperchlorat als Titrant (Indikator: Thorin) verwendet[174].

1.4 Bemerkungen zu den Massenspektren

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren der Phosphinothioformamide und -thioformimidoester sowie ihrer P=S- und P=O-Derivate zeigen keine Besonderheiten im Zerfallsmuster. Deshalb wird nur der Molekülpeak angegeben und auf eine nähere Diskussion verzichtet. Die Molmassen der Mangan- und Rheniumkomplexe lassen sich aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nur mit Hilfe der Felddesorptionsmethode be-

stimmen. Die angeführten Peaks beziehen sich auf die Isotope ^{55}Mn, ^{187}Re, ^{35}Cl, ^{79}Br und ^{127}I.

1.5 NMR-Parameter

Chemische Verschiebung δ [ppm], positives Vorzeichen für Tieffeldverschiebung gegenüber Standard; alle Kopplungskonstanten als Absolutbeträge |J| [Hz]. - ^{1}H-, ^{13}C-NMR: wenn nicht anders angegeben, Lsg. $CDCl_3$, int. TMS-Standard. - ^{31}P-NMR: wenn nicht anders angegeben, Lsg. THF, ext. Standard 85 proz. H_3PO_4/D_2O. - ^{55}Mn-NMR: wenn nicht anders angegeben, Lsg. THF, ext. Standard $KMnO_4/H_2O$ (gesättigte Lösung).

1.6 Verwendete Spektrometer und Diffraktometer

IR-Spektren: Infrarot-Spektralphotometer 598 von Perkin-Elmer mit Datenstation 3600. - NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 90 und HFX 90; 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektren: Bruker WM 400. - Massenspektren: Varian MAT 711 A (70 eV, 200 °C Quellentemperatur, Direkteinlaß bzw. FD-Methode, 8 kV). - Röntgenstrukturbestimmung: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.

2. Darstellung sekundärer und tertiärer Phosphinothioformamide und der bindungsisomeren Thioformimidoester

2.1 Darstellung der tertiären Phosphinothioformamide, $Ph_2PC(S)NR^1R^2$ (1: R^1, R^2 = Me; 2: R^1 = Ph, R^2 = Me)

Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von Lithium-diphenylphosphid (aus 0,93-1,86 g ≙ 5-10 mmol $HPPh_2$ und der entsprechenden Menge n-Butyllithium) in 50 ml THF wird innerhalb von 2 h unter Eiskühlung zur Lösung der äquimolaren Menge Thiocarbamoylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemperatur hat die Lösung eine intensiv gelbe Farbe angenommen, und 1, 2 lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels aus Methanol umkristallisieren.

1-(Diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid (1)

Ausb. 73 %, Smp. 107-110 °C

$C_{15}H_{16}NPS$ (273,33)

Ber. C 65,91 H 5,90 N 5,12 S 11,73
Gef. C 65,79 H 5,73 N 4,98 S 11,71

Molmasse 273 (MS)

1-(Diphenylphosphino)-N-methyl-N-phenylthioformamid (2)

Ausb. 54 %, Smp. 158-159 °C

$C_{20}H_{18}NPS$ (335,41)

Ber. C 71,62 H 5,41 N 4,18 S 9,56
Gef. C 70,85 H 5,70 N 4,05 S 10,31

Molmasse 335 (MS)

2.2 Darstellung neuer sekundärer Phosphinothioformamide, $R_2PC(S)NHR'$ (3: R = Cy, R' = Ph; 4: R = Ph, R' = Bz)

Allgemeine Vorschrift

Zu 1,86-3,96 g (10-20 mmol) HPR_2 (3: R = Cy, 4: R = Ph) gibt man ohne Lösungsmittel die äquimolare Menge R'NCS (3: R' = Ph, 4: R' = Bz) und im Fall von 4 einige Tropfen Triethylamin als Katalysator. Bei 40-45 °C bildet sich unter Rühren nach kurzer Zeit ein fester, gelber Kristallkuchen. Die Rohprodukte werden aus Methanol umkristallisiert.

1-(Dicyclohexylphosphino)-N-phenylthioformamid (3)

Ausb. 82 %, Smp. 102-105 °C (Lit.[38] 118 °C)

$C_{19}H_{28}NPS$ (333,48)

Ber.	C 68,43	H 8,46	N 4,20	S 9,62
Gef.	C 68,28	H 8,31	N 4,19	S 9,76

Molmasse 333 (MS)

1-(Diphenylphosphino)-N-benzylthioformamid (4)

Ausb. 74 %, Smp. 57-59 °C

$C_{20}H_{18}NPS$ (335,41)

Ber.	C 71,62	H 5,41	N 4,18	S 9,56
Gef.	C 71,49	H 5,60	N 4,30	S 9,75

Molmasse 335 (MS)

2.3 Darstellung von 2-(Diphenylphosphino)-2-phenyl-N-methylthioacetamid (5)

Zu 1,38 g (5 mmol) $BzPPh_2$ in 50 ml Toluol wird die äquimolare Menge eines Gemischs von n-BuLi und TMEDA in

50 ml Toluol getropft, dabei färbt sich die Lösung rotbraun. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur gibt man 0,34 ml (5 mmol) MeNCS in 20 ml Toluol zu, worauf ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird mit 50 ml stickstoffgesättigtem, leicht salzsaurem H_2O hydrolysiert, dabei löst sich der Niederschlag auf. Die rote organische Phase wird abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Beim Aufnehmen des rotbraunen Rückstands in Methanol bleibt das Produkt als farbloser Niederschlag zurück. Man trennt von der methanolischen Lösung ab, wäscht mehrfach mit Methanol und n-Hexan und trocknet im Hochvakuum.

Ausb. 0,66 g (38 %), Smp. 156-158 °C

$C_{21}H_{20}NPS$ (349,44)

Ber. C 72,28 H 5,77 N 4,01 S 9,18
Gef. C 72,36 H 5,50 N 3,86 S 9,42

Molmasse 349 (MS)

2.4 Darstellung der Phosphinothioformimidoester, $Ph_2PC(NR^1)SR^2$ (6: R^1, R^2 = Me; 7: R^1 = Me, R^2 = Et; 8: R^1 = Ph, R^2 = Me; 9: R^1 = Bz, R^2 = Me)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 1,29-3,35 g (5-10 mmol) des betreffenden sekundären Phosphinothioformamids in 80 ml THF gibt man die äquimolare Menge n-BuLi und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Dabei entfärbt sich die zunächst blaßgelbe Lösung weitgehend. Dann tropft man die äquimolare Menge Methyl- bzw.

Ethyliodid in 20 ml THF langsam zu und rührt weitere 2 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographieren über eine kurze Kieselgelsäule (Fließmittel THF) kristallisiert man aus n-Hexan um. Die S-Ethylverbindung 7 ist wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes nur schlecht kristallin erhältlich.

S-Methyl-1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidoester (6)

Ausb. 67 %, Smp. 49-50 °C

$C_{15}H_{16}NPS$ (273,33)

Ber. C 65,91 H 5,90 N 5,12 S 11,73
Gef. C 65,73 H 6,07 N 4,94 S 11,67

Molmasse 273 (MS)

S-Ethyl-1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidoester (7)

Ausb. 65 %, Smp. 15-17 °C

$C_{16}H_{18}NPS$ (287,37)

Ber. C 66,88 H 6,31 N 4,87 S 11,16
Gef. C 66,99 H 6,43 N 5,09 S 10,87

Molmasse 287 (MS)

S-Methyl-1-(diphenylphosphino)-N-phenylthioformimidoester (8)

Ausb. 59 %, Smp. 71-73 °C

$C_{20}H_{18}NPS$ (335,41)

Ber. C 71,62 H 5,41 N 4,18 S 9,56
Gef. C 71,80 H 5,60 N 4,36 S 9,78

Molmasse 335 (MS)

S-Methyl-1-(diphenylphosphino)-N-benzylthioformimidoester (9)

Ausb. 53 %, Smp. 60-62 °C

$C_{21}H_{20}NPS$ (349,44)

Ber. C 72,18 H 5,77 N 4,01 S 9,18
Gef. C 71,87 H 5,65 N 3,85 S 9,04

Molmasse 349 (MS)

2.5 Darstellung der Phosphinsulfid-Derivate, $Ph_2P(S)C(S)NR^1R^2$ (1a: R^1, R^2 = Me; 2a: R^1 = Ph, R^2 = Me) und $Ph_2P(S)C(NR^1)SR^2$ (6a: R^1, R^2 = Me; 7a: R^1 = Me, R^2 = Et; 8a: R^1 = Ph, R^2 = Me; 9a: R^1 = Bz, R^2 = Me)

Allgemeine Vorschrift

Eine benzolische Lösung von 1,37-3,49 g (5-10 mmol) des entsprechenden Phosphinothioformamids 1, 2 bzw. -thioformimidoesters 6-9 wird mit der äquivalenten Menge Schwefel 5 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird von verbliebenen Rückständen abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und aus Methanol (1a, 2a) bzw. n-Hexan (6a-9a) umkristallisiert. 8a fällt als nicht kristallisierbares Harz analysenrein an. 1a wurde bereits auf anderem Wege in schlechterer Ausbeute dargestellt[43].

1-(Diphenylthiophosphoryl)-N,N-dimethylthioformamid (1a)

Ausb. 83 %, Smp. 180-182 °C (Lit.[43] 191-193 °C)

$C_{15}H_{16}NPS_2$ (305,39)
Ber. C 58,99 H 5,28 N 4,59 S 20,99
Gef. C 58,72 H 5,33 N 4,53 S 21,16

Molmasse 305 (MS)

1-(Diphenylthiophosphoryl)-N-methyl-N-phenylthioformamid (2a)

Ausb. 69 %, Smp. 117-120 °C

$C_{20}H_{18}NPS_2$ (367,47)

Ber. C 65,37 H 4,94 N 3,81 S 17,45
Gef. C 65,16 H 4,87 N 3,71 S 17,21

Molmasse 367 (MS)

S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-methylthioformimidoester (6a)

Ausb. 76 %, Smp. 137-139 °C

$C_{15}H_{16}NPS_2$ (305,39)

Ber. C 58,99 H 5,28 N 4,59 S 20,99
Gef. C 58,82 H 5,37 N 4,56 S 21,12

Molmasse 305 (MS)

S-Ethyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-methylthioformimidoester (7a)

Ausb. 82 %, Smp. 56-58 °C

$C_{16}H_{18}NPS_2$ (319,43)

Ber. C 60,16 H 5,68 N 4,39 S 20,08
Gef. C 60,36 H 5,82 N 4,31 S 19,92

Molmasse 319 (MS)

S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-phenylthioformimidoester (8a)

Ausb. 88 %, Harz

$C_{20}H_{18}NPS_2$ (367,47)

Ber. C 65,37 H 4,94 N 3,81 S 17,45
Gef. C 65,23 H 5,07 N 3,75 S 17,24

Molmasse 367 (MS)

S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-benzylthioformimidoester (9a)

Ausb. 71 %, Smp. 64-67 °C

$C_{21}H_{20}NPS_2$ (381,50)

Ber. C 66,12 H 5,28 N 3,67 S 16,81
Gef. C 65,99 H 5,14 N 3,63 S 16,97

Molmasse 381 (MS)

2.6 Darstellung von 1-(Diphenylphosphoryl)-N,N-dimethylthioformamid (1b)

1,24 g (10 mmol) $Me_2NC(S)Cl$ und 2,16 g (10 mmol) Ph_2POMe werden bei 60-70 °C 4 h ohne Lösungsmittel gerührt. Die Flüssigkeit färbt sich nach ca. 1 h zitronengelb und erstarrt allmählich zu einem Kristallkuchen. Man entfernt bei der Reaktion entstandenes Chlormethan im Hochvakuum und kristallisiert aus Methanol um.

Ausb. 2,49 g (83 %), Smp. 133-136 °C

$C_{15}H_{16}NOPS$ (289,33)

Ber. C 62,27 H 5,57 N 4,84 S 11,08
Gef. C 62,16 H 5,71 N 4,94 S 10,91

Molmasse 289 (MS)

2.7 Darstellung des S-Methyl-1-(diphenylphosphoryl)-N-methylthioformimidoesters (6b)

Die Synthese erfolgt wie für 6-9 beschrieben (vgl. Abschn. 2.4) aus $Ph_2P(O)C(S)NHMe$[93]; das Rohprodukt wird

säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, Säulenlänge 25 cm, Säulendurchmesser 5 cm, Fließmittel THF/n-Hexan 3:1, 2. Fraktion) und aus n-Hexan umkristallisiert.

Ansatz: 4,13 g (15 mmol) $Ph_2P(O)C(S)NHMe$ und 0,93 ml ≙ 2,13 g (15 mmol) MeI.

Ausb. 1,78 g (41 %), Smp. 68-70 °C

$C_{15}H_{16}NOPS$ (289,33)

Ber. C 62,27 H 5,57 N 4,84 S 11,08
Gef. C 62,34 H 5,76 N 5,01 S 11,56

Molmasse 289 (MS)

3. Darstellung von Halogentricarbonylmangan- und -rhenium-Chelatkomplexen

3.1 Komplexe mit tertiären Phosphinothioformamid-Liganden, fac-$(CO)_3X\overline{MPPh_2C(S)}NR^1R^2$ (M = Mn: X = Cl, Br, I; M = Re: X = Br; R^1, R^2 = Me (10a-d) und R^1 = Ph, R^2 = Me (11a-d)

Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von 0,41-1,51 g (1,5-4,5 mmol) des tertiären Phosphinothioformamids in 40 ml THF wird innerhalb 1 h zur äquimolaren Menge Carbonylmetallhalogenid in 70 ml THF getropft, dabei ist spontane CO-Eliminierung zu beobachten. Die Lösung wird bei der angegebenen Temperatur (T) einige Stunden (t) gerührt, bis sich IR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion feststellen läßt. Die intensiv gelben bis orangeroten Lösungen werden zur Trockene eingeengt. 10a-d und 11a-d erhält man durch Umkristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 und anschließendes Waschen mit

n-Hexan in kristalliner Form.

fac-Tricarbonyl-chloro[1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethyl-thioformamid-S,P]mangan(I) (10a)

T 40 °C, t 2-3 h

Ausb. 47 %, Smp. 172-175 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}ClMnNO_3PS$ (447,76)

Ber. C 48,28 H 3,60 N 3,13 S 7,16 Cl 7,92
Gef. C 48,05 H 3,57 N 3,09 S 7,04 Cl 8,29

Molmasse 447 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethyl-thioformamid-S,P]mangan(I) (10b)

T 50 °C, t 1,5-2 h

Ausb. 40 %, Smp. 177-179 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}BrMnNO_3PS$ (492,22)

Ber. C 43,92 H 3,28 N 2,85 S 6,51 Br 16,23
Gef. C 44,14 H 3,41 N 2,94 S 6,78 Br 16,04

Molmasse 491 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioform-amid-S,P]iodomangan(I) (10c)

T 60-65 °C, t 2,5-5 h

Ausb. 52 %, Smp. 139-141 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}IMnNO_3PS$ (539,21)

Ber. C 40,10 H 2,99 N 2,60 S 5,95 I 23,53
Gef. C 39,87 H 2,92 N 2,56 S 6,33 I 22,80

Molmasse 539 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid-S,P]rhenium(I) (10d)

Rückflußtemperatur, t 7-9 h

Ausb. 62 %, Smp. 225-228 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}BrNO_3PReS$ (623,47)

Ber. C 34,68 H 2,59 N 2,25 S 5,14 Br 12,85
Gef. C 34,20 H 2,55 N 1,95 S 5,47 Br 13,23

Molmasse 623 (MS)

fac-Tricarbonyl-chloro[1-(diphenylphosphino)-N-methyl-N-phenylthioformamid-S,P]mangan(I) (11a)

T 40 °C, t 2-3 h

Ausb. 62 %, Smp. 125-128 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}ClMnNO_3PS$ (509,83)

Ber. C 54,19 H 3,56 N 2,75 S 6,29 Cl 6,95
Gef. C 54,41 H 3,74 N 2,68 S 6,35 Cl 7,15

Molmasse 509 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methyl-N-phenylthioformamid-S,P]mangan(I) (11b)

T 50 °C, t 1,5-2 h

Ausb. 52 %, Smp. 120-123 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}BrMnNO_3PS$ (554,29)

Ber. C 49,84 H 3,27 N 2,53 S 5,78 Br 14,42
Gef. C 50,10 H 3,48 N 2,60 S 5,93 Br 14,79

Molmasse 553 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methyl-N-phenylthioformamid-S,P]iodomangan(I) (11c)

T 60-65 °C, t 2,5-5 h

Ausb. 63 %, Smp. 105-108 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}IMnNO_3PS$ (601,28)

Ber. C 45,94 H 3,02 N 2,33 S 5,33 I 21,11
Gef. C 46,15 H 3,30 N 2,36 S 5,71 I 21,49

Molmasse 601 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methyl-N-phenylthioformamid-S,P]rhenium(I) (11d)

Rückflußtemperatur, t 7-9 h

Ausb. 45 %, Smp. 202-205 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}BrNO_3PReS$ (685,55)

Ber. C 40,29 H 2,65 N 2,04 S 4,68 Br 11,66
Gef. C 40,42 H 2,59 N 2,08 S 4,88 Br 11,74

Molmasse 685 (MS)

3.2 Komplexe mit Phosphinothioformimidoester-Liganden, fac-$(CO)_3X\lceil MPPh_2C(NR^1)SR^2\rceil$ (M = Mn: X = Cl, Br, I; M = Re: X = Br; R^1, R^2 = Me (12a-d) und R^1 = Ph, R^2 = Me (13a-d)

Allgemeine Vorschrift

Die Synthese erfolgt analog wie für 10a-d und 11a-d beschrieben (vgl. Abschn. 3.1) mit den entsprechenden Phosphinothioformimidoester-Liganden. Trotz höherer Temperaturen sind die Reaktionszeiten doppelt so lang wie bei den tertiären Phos-

phinothioformamid-Liganden. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird IR-spektroskopisch überprüft.

fac-Tricarbonyl-chloro[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidoester-S,P]mangan(I) (12a)

T 40-45 °C, t 4-7 h

Ausb. 65 %, Smp. 115-118 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}ClMnNO_3PS$ (447,76)

Ber. C 48,29 H 3,60 N 3,13 S 7,16 Cl 7,92
Gef. C 48,31 H 3,73 N 3,11 S 6,80 Cl 7,89

Molmasse 447 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidoester-S,P]mangan(I) (12b)

T 60 °C, t 6-7 h

Ausb. 61 %, Smp. 126-129 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}BrMnNO_3PS$ (492,22)

Ber. C 43,92 H 3,28 N 2,85 S 6,51 Br 16,23
Gef. C 43,68 H 3,25 N 2,81 S 6,67 Br 16,65

Molmasse 491 (MS)

fac-Tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidoester-S,P]iodomangan(I) (12c)

Rückflußtemperatur, t 5-8 h

Ausb. 41 %, Smp. 136-140 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}IMnNO_3PS$ (539,21)

Ber. C 40,10 H 2,99 N 2,60 S 5,95 I 23,53
Gef. C 40,37 H 3,17 N 2,65 S 6,16 I 24,10

Molmasse 539 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-methyl-thioformimidoester-S,P]rhenium(I) (12d)

Rückflußtemperatur, t 7-9 h

Ausb. 57 %, Smp. 148-150 °C (Zers.)

$C_{18}H_{16}BrNO_3PReS$ (623,47)

Ber. C 34,68 H 2,59 N 2,25 S 5,14 Br 12,82
Gef. C 34,93 H 2,58 N 2,27 S 5,27 Br 13,09

Molmasse 623 (MS)

fac-Tricarbonyl-chloro[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-phenyl-thioformimidoester-S,P]mangan(I) (13a)

T 40-45 °C, t 4-7 h

Ausb. 53 %, Smp. 125-128 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}ClMnNO_3PS$ (509,82)

Ber. C 54,19 H 3,56 N 2,75 S 6,29 Cl 6,95
Gef. C 54,32 H 3,78 N 2,79 S 6,54 Cl 7,24

Molmasse 509 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-phenyl-thioformimidoester-S,P]mangan(I) (13b)

T 60 °C, t 6-7 h

Ausb. 46 %, Smp. 150-153 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}BrMnNO_3PS$ (554,29)

Ber. C 49,84 H 3,27 N 2,53 S 5,78 Br 14,42
Gef. C 50,02 H 3,53 N 2,57 S 6,17 Br 14,75

Molmasse 553 (MS)

fac-Tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-phenyl-thioformimidoester-S,P]iodomangan(I) (13c)

Rückflußtemperatur, t 5-8 h

Ausb. 51 %, Smp. 163-166 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}IMnNO_3PS$ (601,28)

Ber. C 45,94 H 3,02 N 2,33 S 5,33 I 21,11
Gef. C 46,21 H 3,13 N 2,41 S 5,47 I 20,89

Molmasse 601 (MS)

fac-Bromo-tricarbonyl[S-methyl-1-(diphenylphosphino)-N-phenyl-thioformimidoester-S,P]rhenium(I) (13d)

Rückflußtemperatur, t 7-9 h

Ausb. 53 %, Smp. 186-189 °C (Zers.)

$C_{23}H_{18}BrNO_3PReS$ (685,55)

Ber. C 40,29 H 2,65 N 2,04 S 4,68 Br 11,66
Gef. C 40,42 H 2,60 N 2,07 S 5,02 Br 11,91

Molmasse 685 (MS)

3.3 Darstellung des verbrückten Zweikern-Komplexes Di-μ-bromo-hexacarbonyl[μ-(S,P)-1-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylthioformamid]dirhenium(I), $\{(\mu\text{-}Ph_2PC(S)NMe_2)[BrRe(CO)_3]_2\}$ (14)

Zu 4,22 g (5 mmol) $(\mu\text{-}Br)_2Re_2(CO)_6(THF)_2$ [129,130] in 80 ml $CHCl_3$ tropft man bei Raumtemperatur 1,37 g (5 mmol) $Ph_2PC(S)NMe_2$ in 50 ml THF. Die zunächst farblose Lösung färbt sich sofort intensiv orange. Nach weiteren 2 h Rühren

zieht man das Lösungsmittel ab und erhält 14 nach Waschen mit n-Hexan als orangefarbenes Pulver.

Ausb. 4,62 g (95 %), Zers. oberhalb 85 °C

$C_{21}H_{16}Br_2NO_6PRe_2S$ (973,62)

Ber. C 25,91 H 1,66 N 1,44 S 3,29 Br 16,42
Gef. C 26,05 H 1,78 N 1,36 S 3,08 Br 16,28

(Molmasse weder massenspektroskopisch noch osmometrisch bestimmbar)

4. Darstellung von phosphinsubstituierten Mangan- und Rhenium-Phosphinothioformimidat-Komplexen

4.1 Darstellung der monosubstituierten fac-Tricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe, $(CO)_3(L)\overline{MSC(NR)}PPh_2$ (M = Mn, R = Me: L = PEt_3, $MePPh_2$, $ClPPh_2$, $HPPh_2$, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ (17a-22a); M = Mn, R = Ph: L = $P(OMe)_3$ (24a); M = Re, R = Me: L = PPh_3, $P(OMe)_3$ (25a, 26a)

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,85-1,67 g (2-3 mmol) des Tetracarbonyl-Ausgangskomplexes in 50 ml THF tropft man die äquimolare (20a, 22a, 24a-26a) bzw. 1,3 bis 1,5-fache molare Menge (17a-19a, 21a) Ligand in 30 ml THF zu. Die Reaktionszeiten betragen für 17a-19a, 21a, 22a und 24a 10-12 h bei Raumtemperatur, für 20a 2 h unter Rückfluß und für 25a, 26a 10-12 h unter Rückfluß. Läßt sich IR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion feststellen, wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Diethylether/n-Hexan (17a-22a, 24a) bzw. $CHCl_3$/n-Hexan (25a) oder CCl_4/n-Hexan (26a)

umkristallisiert.

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](triethylphosphan)mangan(I) (17a)

Ausb. 61 %, Smp. 105-108 °C (Zers. oberh. 165 °C)

$C_{23}H_{28}MnNO_3P_2S$ (515,43)

Ber. C 53,81 H 5,48 N 2,72 S 6,22
Gef. C 54,06 H 5,59 N 2,89 S 6,41

Molmasse 515 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](methyldiphenylphosphan)mangan(I) (18a)

Ausb. 59 %, Smp. 127-130 °C (Zers.)

$C_{30}H_{26}MnNO_3P_2S$ (597,49)

Ber. C 60,31 H 4,39 N 2,34 S 5,37
Gef. C 60,53 H 4,51 N 2,38 S 5,61

Molmasse 597 (MS)

fac-Tricarbonyl(chlordiphenylphosphan)[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P]mangan(I) (19a)

Ausb. 61 %, Smp. 165-168 °C (Zers.)

$C_{29}H_{23}ClMnNO_3P_2S$ (617,92)

Ber. C 56,37 H 3,75 N 2,27 S 5,19 Cl 5,74
Gef. C 56,18 H 3,64 N 2,12 S 5,37 Cl 5,68

Molmasse 617 (MS)

fac-Tricarbonyl(diphenylphosphan)[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P]mangan(I) (20a)

Ausb. 48 %, Smp. 119-122 °C (Zers. oberh. 135 °C)

$C_{29}H_{24}MnNO_3P_2S$ (583,44)

Ber. C 59,70 H 4,15 N 2,40 S 5,50
Gef. C 59,91 H 4,33 N 2,21 S 5,46

Molmasse 583 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](triphenylphosphit)mangan(I) (21a)

Ausb. 62 %, Smp. 102-105 °C (Zers. oberh. 145 °C)

$C_{35}H_{28}MnNO_6P_2S$ (707,56)

Ber. C 59,41 H 3,99 N 1,78 S 4,53
Gef. C 59,67 H 4,12 N 2,04 S 4,79

Molmasse 707 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trimethylphosphit)mangan(I) (22a)

Ausb. 54 %, Smp. 97-100 °C (Zers. oberh. 130 °C)

$C_{20}H_{22}MnO_6P_2S$ (521,35)

Ber. C 46,08 H 4,25 N 2,69 S 6,15
Gef. C 46,35 H 4,42 N 2,71 S 6,32

Molmasse 521 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-phenylthioformimidato-S,P](trimethylphosphit)mangan(I) (24a)

Ausb. 56 %, Smp. 110-113 °C (Zers. oberh. 130 °C)

$C_{25}H_{24}MnNO_6P_2S$ (583,42)

Ber. C 51,47 H 4,15 N 2,40 S 5,50
Gef. C 51,23 H 4,36 N 2,35 S 5,34

Molmasse 583 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](triphenylphosphan)rhenium(I) (25a)

Ausb. 62 %, Zers. oberh. 175 °C

$C_{35}H_{28}NO_3P_2ReS$ (790,83)

Ber. C 53,16 H 3,57 N 1,77 S 4,05
Gef. C 53,02 H 3,70 N 1,77 S 3,87

Molmasse 791 (MS)

fac-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trimethylphosphit)rhenium(I) (26a)

Ausb. 58 %, Smp. 115-118 °C (Zers. oberh. 155 °C)

$C_{20}H_{22}NO_6P_2ReS$ (652,61)

Ber. C 36,81 H 3,40 N 2,15 S 4,91
Gef. C 36,87 H 3,65 N 2,10 S 5,10

Molmasse 653 (MS)

4.2 Darstellung der monosubstituierten mer-Tricarbonylmangan-Komplexe, $(CO)_3(L)\overline{MnSC(NR)}PPh_2$ (R = Me: L = PPh_3, PCy_3, PEt_3, $MePPh_2$, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$ (15b-18b, 21b, 22b); R = Ph: L = PPh_3, $P(OMe)_3$ (23b, 24b))

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,86-1,46 g (2-3 mmol) des Tetracarbonyl-Ausgangskomplexes in 50 ml THF tropft man die äqui-

molare (15b, 16b, 21b-23b) bzw. 1,3 bis 1,5-fache Menge (17b, 18b) Ligand in 30 ml THF. Die Reaktionszeiten betragen für 15b, 21b-23b 6-8 h unter Rückfluß, für 17b, 18b 10-12 h unter Rückfluß und 16b 1 h unter UV-Bestrahlung (Hg-Hochdrucklampe "TQ 150 Hanau"). Läßt sich IR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion feststellen, wird das Lösungsmittel abgezogen. 16b, 21b und 22b müssen säulenchromatographisch über Kieselgel vorgereinigt werden (Fließmittel Diethylether/n-Hexan 2:1, Produkt: 1. blaßgelbe Fraktion). 15b, 18b, 21b-23b werden aus CH_2Cl_2, 16b und 17b aus Et_2O umkristallisiert. 24b wurde nur IR-spektroskopisch charakterisiert und nicht weiter aufgearbeitet.

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-triphenylphosphan)mangan(I) (15b)

Ausb. 52 %, Smp. 165-168 °C (Zers. oberh. 190 °C)

$C_{35}H_{28}MnNO_3P_2S$ (659,74)

Ber. C 63,74 H 4,28 N 2,12 S 4,86
Gef. C 63,91 H 4,48 N 2,22 S 4,83

Molmasse 659 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-tricyclohexylphosphan)mangan(I) (16b)

Ausb. 38 %, Zers. oberh. 155 °C

$C_{35}H_{46}MnNO_3P_2S$ (677,71)

Ber. C 62,03 H 6,84 N 2,07 S 4,73
Gef. C 62,37 H 7,03 N 2,05 S 5,06

Molmasse 677 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-triethylphosphan)mangan(I) (17b)

Ausb. 54 %, Smp. 81-84 °C (Zers. oberh. 150 °C)

$C_{23}H_{28}MnNO_3P_2S$ (515,43)

Ber. C 53,81 H 5,48 N 2,72 S 6,22
Gef. C 53,71 H 5,42 N 2,68 S 6,57

Molmasse 515 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-methyldiphenylphosphan)mangan(I) (18b)

Ausb. 57 %, Smp. 123-126 °C (Zers.)

$C_{30}H_{26}MnNO_3P_2S$ (597,49)

Ber. C 60,31 H 4,39 N 2,34 S 5,37
Gef. C 60,54 H 4,62 N 2,37 S 5,21

Molmasse 597 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-triphenylphosphit)mangan(I) (21b)

Ausb. 35 %, Smp. 112-115 °C (Zers.)

$C_{35}H_{28}MnNO_6P_2S$ (707,56)

Ber. C 59,41 H 3,99 N 1,78 S 4,53
Gef. C 59,29 H 3,77 N 1,77 S 4,79

Molmasse 707 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P](trans-P-trimethylphosphit)mangan(I) (22b)

Ausb. 39 %, Smp. 86-89 °C (Zers.)

$C_{20}H_{22}MnNO_6P_2S$ (521,35)

Ber. C 46,08 H 4,25 N 2,69 S 6,15
Gef. C 45,82 H 4,43 N 2,73 S 6,34

Molmasse 521 (MS)

mer-Tricarbonyl[1-(diphenylphosphino)-N-phenylthioformimidato-S,P](trans-P-triphenylphosphan)mangan(I) (23b)

Ausb. 57 %, Smp. 150-153 °C (Zers. oberh. 160 °C)

$C_{40}H_{30}MnNO_3P_2S$ (721,64)

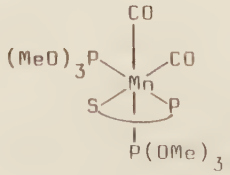
Ber. C 66,58 H 4,19 N 1,94 S 4,44
Gef. C 66,40 H 4,39 N 1,91 S 4,25

Molmasse 721 (MS)

4.3 Darstellung des disubstituierten Mangankomplexes a,b-Dicarbonyl-d,c-[1-(diphenylphosphino)-N-methylthioformimidato-S,P]-e,f-bis(trimethylphosphit)mangan(I) (27)[a)]

Zu 1,28 g (3 mmol) des Ausgangskomplexes $(CO)_4\overline{MnSC(NMe)PPh_2}$ in 50 ml THF tropft man 1,58 ml (6 mmol) $P(OMe)_3$ in 30 ml THF. Nach 6-8 h Kochen am Rückfluß läßt sich IR-spektroskopisch die Vollständigkeit der Reaktion feststellen. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Diethylether um.

a) zur Positionsbezeichnung:



Ausb. 0,89 g (48 %), Smp. 130-133 °C (Zers. oberh. 170 °C)

$C_{22}H_{31}MnNO_8P_3S$ (617,42)

Ber. C 42,79 H 5,06 N 2,27 S 5,19
Gef. C 42,74 H 4,89 N 2,21 S 5,52

Molmasse 617 (MS)

5. Röntgenstrukturanalysen von 1a und 6a[a)]

5.1 Kristallstruktur von $Ph_2P(S)C(S)NMe_2$ (1a)

1a kristallisiert aus Methanol in quaderförmigen, gelben Einkristallen, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen 0,1 x 0,2 x 0,5 mm^3 für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgten die monoklinen Raumgruppen Cc bzw. C2/c, von denen sich die letztere durch weitere Rechnungen bestätigte. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4[175)] anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung verfeinert (vgl. Tab. 15). Die Registrierung der Intensitäten erfolgte mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) und ω/θ-Scan im Beugungswinkelbereich von θ = 3-31°. Von 5515 gemessenen Reflexen verblieben

---

a) Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. W. Hiller, Univ. Tübingen, durchgeführt. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 50561 (1a) und CSD 50686 (6a), der Autoren und der Zeitschriftenzitate[78,91)] angefordert werden.

nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters 1226 Intensitäten mit $I \geq 3\sigma(I)$.

Mit MULTAN[176] gelang die Lösung der Struktur. Eine Verfeinerung des Strukturmodells[177] mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0,098; bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0,072. Die anschließende Differenzfouriersynthese zeigte die Lagen der H-Atome, die in die Strukturfaktorrechnung einbezogen wurden. Bei der Verfeinerung unter Einschluß des Extinktionskoeffizienten konvergierte der R-Wert schließlich gegen 0,055.

5.2 Kristallstruktur von $Ph_2P(S)C(NMe)SMe$ (6a)

6a kristallisiert aus n-Hexan in farblosen, stäbchenförmigen Einkristallen, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen 0,2 x 0,4 x 0,2 mm^3 für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 16 koinzidenzfreien Linien einer Pulveraufnahme verfeinert (vgl. Tab. 15). Auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4[175] wurden im Beugungswinkelbereich von θ = 3-25° mit ω/θ-Scan 2063 Intensitäten registriert. Nach LP-Korrektur und Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 1822 symmetrieunabhängige Reflexe für die anschließende Rechnung mit dem Programm MULTAN[176]. Eine Verfeinerung[177] (833 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$) des gefundenen Struktur-

modells mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem R-Wert von 0,099; bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0,071. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome der Phenylgruppen berechnet, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung einen R-Wert von 0,062 ergab. Bei der anschließenden Verfeinerung unter Einschluß des Extinktionskoeffizienten konvergierte der R-Wert gegen 0,061.

Tab. 15. Kristalldaten von 1a und 6a

	1b	6a
Formel	$C_{15}H_{16}NPS_2$	$C_{15}H_{16}NPS_2$
Molmasse	305,4	305,4
Kristallklasse	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a = 1791,5(3) pm	1216,7(4) pm
(bei 293 K)	b = 686,7(2) pm	946,1(6) pm
	c = 2591,3(4) pm	1375,3(3) pm
	β = 93,10(4)°	102,53(2)°
Zellvolumen	$3183,1 \cdot 10^6$ pm^3	$1545,4 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten	8	4
Dichte	1,275 g·cm^{-3}	1,313 g·cm^{-3}

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) D.H.M.W. Thewissen, H.P.M.M. Ambrosius, H.L.M. van Gaal und J.J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 192, 101 (1980).

2) D.H.M.W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 192, 115 (1980).

3) D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes und J.J. Steggerda, Inorg. Chim. Acta 51, 135 (1981).

4) S.W. Carr, R. Colton und D. Dakternieks, Inorg. Chem. 23, 720 (1984).

5) D.H.M.W. Thewissen, J.G. Noltes, J. Willemse und W. Diesveld, Inorg. Chim. Acta 59, 181 (1982).

6) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 36b, 1588 (1981).

7) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 37b, 560 (1982).

8) H.P.M.M. Ambrosius, A.H.I.M. van der Linden und J.J. Steggerda, J. Organomet. Chem. 204, 211 (1980).

9) H.P.M.M. Ambrosius, W.P. Bosman und J.A. Cras, J. Organomet. Chem. 215, 201 (1981); H.P.M.M. Ambrosius, A. W. van Hemert, W.P. Bosman, J.H. Noordik und G.J.A. Ariaans, Inorg. Chem 23, 2678 (1984).

10) U. Kunze, A. Antoniadis und M. Moll, J. Organomet. Chem. 215, 187 (1981).

11) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Naturforsch. 36b, 1117 (1981).

12) B. Just, W. Klein, J. Kopf, K.G. Steinhäuser und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 229, 49 (1982).

13) A. Antoniadis, W. Hiller, U. Kunze, H. Schaal und J. Strähle, Z. Naturforsch. 37b, 1289 (1982).

14) K.G. Steinhäuser, W. Klein und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 209, 355 (1981).

15) B.J. McCormic, R.J. Kaplan und B.P. Stromer, Can. J. Chem. 49, 699 (1971).

16) G.D. Prasad, D.N. Satyanarayana und C.C. Patel, Can. J. Chem. 47, 631 (1969).

17) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 182 (1970).

18) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970).

19) K.A. Jensen, B.M. Dahl, P.H. Nielsen und G. Borch, Acta Chem. Scand. 26, 2241 (1972).

20) A. Ray, D.N. Satyanarayana, G.D. Prasad und C.C. Patel, Spectrochim. Acta 29A, 1579 (1973).

21) R. Mattes und G. Pauleickhoff, Spectrochim. Acta 30, 379 (1974).

22) A.W. Gal, J.W. Gosselink und F.A. Vollenbroek, J. Organomet. Chem. 142, 357 (1977).

23) A.W. Gal und F.H.A. Bolder, J. Organomet. Chem. 142, 375 (1977).

24) J. Kopf, R. Lenck, S.N. Olafson und R. Kramolowsky, Angew. Chem. 23, 811 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 768 (1976).

25) J. Kopf, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

26) R. Lenck, Dissertation, Univ. Hamburg 1973.

27) H.P.M.M. Ambrosius, F.A. Cotton, L.R. Falvello, H.T.J.M. Hintzen, T.J. Melton. W. Schmotzer, M. Tomas und J.G.M. van der Linden, Inorg. Chem. 23, 1611 (1984).

28) W.P. Bosman, J.H. Noordik, H.P.M.M. Ambrosius und J.A. Cras, Cryst. Struct. Comm. 9, 7 (1980); H.P.M.M. Ambrosius, J. Willemse, J.A. Cras, W.P. Bosman und J.H. Noordik, Inorg. Chem. 23, 2672 (1984).

29) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

30) H. Werner, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967).

31) D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, J. Organomet. Chem. 172, 69 (1979).

32) D.H.M.W. Thewissen, J. Organomet. Chem. 188, 211 (1980).

33) S. Bhaduri und K. Khwaja, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 415 (1983).

34) G. Schrader, Angew. Chem. 62, 471 (1950).

35) G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.

36) K.H. Büchel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, S. 33, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977).

37) C. Fest und K.-J. Schmidt, The Chemistry of Organophosphorus Pesticides, S. 128, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1982).

38) K. Issleib und G. Harzfeld, Chem. Ber. 97, 3430 (1964); Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 18 (1967).

39) H. Laufen, B. Meyn, K.G. Steinhäuser, D. Vogel und R. Kramolowsky, J. Organomet. Chem. 112, C 34 (1976).

40) U. Kunze und A. Antoniadis, J. Organomet. Chem. 188, C 21 (1980).

41) E.W. Abel und J.H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A, 1105 (1968); K. Itoh, M. Fukui und Y.Ishii, J. Chem. Soc. C, 2002 (9168).

42) J.G.Noltes, Rec. Trav. Chim. 84, 782 (1965).

43) O. Dahl und O. Larsen, Acta Chem. Scand. 24, 1094 (1973).

44) A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem. 235, 177 (1982).

45) A. Bruns, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1982.

46) A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, Phosphorus and Sulfur 15, 317 (1983).

47) B. Becker, W. Becker und O. Mundt, Phosphorus and Sulfur 14, 267 (1983).

48) C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H.-J. Wessely, A. Maquestiau und R. Flammang, J. Am. Chem. Soc. 105, 7194 (1983).

49) A. Antoniadis, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.

50) O. Dahl und S.A. Laursen, Org. Magn. Reson. 8, 1 (1976).

51) J.V. Hatton und R.E. Richards, J. Mol. Phys. 3, 253 (1960).

52) W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).

53) A. Mannschreck, Tetrahedron Lett. 19, 1341 (1965).

54) A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 60 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 985 (1965).

55) W. Walter, G. Maerten und H. Rose, Liebigs Ann. Chem. 691, 25 (1966).

56) J. Sandström und B. Uppström, Acta Chem. Scand. 21, 2254 (1967).

57) W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. 727, 61 (1969).

58) W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. 104, 4 (1971); 104, 3361 (1971).

59) W. Walter, H. Lüke und J. Voss, Liebigs Ann. Chem. 1808 (1975).

60) W. Walter und A. Röhr, Liebigs Ann. Chem. 41 (1975).

61) W. Walter und C.O. Meese, Chem. Ber. 109, 922 (1976); 109, 947 (1976).

62) G. Gattow und R. Gerner, Z. Anorg. Allg. Chem. 489, 85 (1982).

63) K.G. Steinhäuser, Dissertation, Hamburg 1980.

64) R.J. Angelici und J.R. Graham, J. Am. Chem. Soc. 87, 5586 (1965).

65) R.J. Angelici und J.R. Graham, Inorg. Chem. 6, 988 (1967).

66) L.W. Houk und G.R. Dobson, Inorg. Chem. 5, 2119 (1966).

67) G.R. Dobson und R.W. Houk, Inorg. Chim. Acta 1, 287 (1967).

68) G.C. Faber und G.R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 2, 479 (1968).

69) G.R. Dobson und G.C. Faber, Inorg. Chim. Acta 4, 87 (1970).

70) G.R. Dobson und R.J. Rettenmaier, Inorg. Chim. Acta 6, 507 (1972).

71) E. Lindner und H. Berke, Z. Naturforsch. 27b, 767 (1972); J. Organomet. Chem. 39, 145 (1972).

72) E.W. Abel und I.D.H. Towle, J. Organomet. Chem. 122, 253 (1976).

73) W.A. Schenk und H. Müller, Chem. Ber. 115, 3618 (1982).

74) U. Kunze und T. Hättich, Chem. Ber. 116, 3071 (1983).

75) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2953 (1970); 92, 2957 (1970); Chem. Rev. 77, 313 (1977).

76) T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, J. Organomet. Chem. 272, 29 (1984).

77) D. Rehder, R. Kramolowsky, K.G. Steinhäuser, U. Kunze und A. Antoniadis, Inorg. Chim. Acta 73, 343 (1983).

78) U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, Chem. Ber. im Druck.

79) E.P. Lieber und J.P. Trivedi, J. Org. Chem. 25, 650 (1960); E.P. Lieber, C.N.R. Rao, C.B. Lawyer und J.P. Trivedi, Can. J. Chem. 41, 1643 (1963).

80) Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, 307 (1963).

81) H. Breederveld, Rec. Trav. Chim. 79, 1126 (1960); 81, 276 (1962).

82) W. Walter und R.F. Becker, Liebigs Ann. Chem. 733, 195 (1970); 755, 145 (1971).

83) H.G. Viehe und Z. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 573 (1971).

84) E. Schaumann und S. Fittkau, Tetrahedron Lett. 25, 2325 (1984).

85) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. 1715 (1979).

86) G. Barnikow und G. Saeling, J. Prakt. Chem. 316, 534 (1974).

87) N.E. Schore und H. Hope, J. Am. Chem. Soc. 102, 4251 (1980); N.E. Schore, S.J.Young, M.M. Olmstead und P. Hofmann, Organometallics 2, 1769 (1983).

88) N.E. Schore, L.S.Benner und B.E. La Belle, Inorg. Chem. 20, 3200 (1981).

89) D.J. Peterson, J. Organomet. Chem. 8, 199 (1967).

90) N.E. Schore und B.E. La Belle, J. Org. Chem. 46, 2306 (1981).

91) A. Bruns, W. Hiller und U. Kunze, Z. Naturforsch. 39b, 14 (1984).

92) A.E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 395 (1910); A.E. Arbusov und K.V. Nikonorov, Zh. Obshch. Khim. 18 2008 (1948) [C.A. 43, 3801 i (1949)].

93) R.C. Schulz und H. Hartmann, Monatsh. Chem. 93, 905 (1962).

94) I. Ojima, K. Akiba und N. Inamato, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 2975 (1969).

95) E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962).

96) U. Kunze und A. Antoniadis, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 155, (1979).

97) K.A. Jensen und P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966).

98) N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York und London 1964; E. Malinowsky, Jr., Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, John Wiley and Sons, New York 1977.

99) H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe und E. Schauer, J. Organomet. Chem. 10, 71 (1967); H. Schumann und H. Benda, Chem. Ber. 104, 333 (1971).

100) H. Alper und A.S.K. Chan, Inorg. Chem. 13, 225 (1974); W. Petz, Z. Naturforsch. 35b, 860 (1980).

101) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1983.

102) T.N. Albright, Org. Magn. Reson. 8, 489 (1976).

103) H.-O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York 1984.

104) H.L.M. van Gaal, J.W. Diesveld, F.W. Pijpers und J.G.M. van der Linden, Inorg. Chem. 18, 3251 (1979).

105) E.R. Andrew, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 8, 1 (1971).

106) H. Pines, M.G. Gibby und J.S. Waugh, Chem. Phys. Lett. 15, 373 (1972); J. Chem. Phys. 59, 569 (1973).

107) J. Schaefer, E.O. Stejskal und R. Buchdahl, Macromolecules 8, 291 (1975); J. Schaefer und E.O. Stejskal, J. Am. Chem. Soc. 98, 1031 (1976).

108) M. Mehring, High Resolution NMR Spectroscopy in Solids (NMR, Basic Principles and Progress 11, Herausg.: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1976.

109) C.S. Yannoni, Acc. Chem. Res. 15, 201 (1982).

110) D.L. van der Hart, W.L. Earl und A.N. Garroway, J. Magn. Reson. 44, 361 (1981).

111) J. Schaefer und E.O. Stejskal, Top. Carbon-13 NMR Spectrosc. 3, 283 (1979).

112) C.S. Yannoni und R.D. Miller, J. Am. Chem. Soc. 102, 7396 (1980).

113) B.C. Gerstein, Anal. Chem. , 55, A 781 (1983); 55, A 899 (1983).

114) E. Bayer, K. Albert, W. Bergmann, K. Jahns, W. Eisener und H.-K. Peters, Angew. Chem. 96, 151 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 147 (1984).

115) M.H. Frey und S.J. Opella, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 474 (1980).

116) J.G. Hexem, M.H. Frey und S.J. Opella, J. Am. Chem. Soc. 103, 224 (1981); J.Chem.Phys. 77, 3847 (1982).

117) J.G. Hexem, M.H. Frey und S.J. Opella, J. Am. Chem. Soc. 105, 5717 (1983).

118) C.J. Groombridge, R.K. Harris, K.J. Packer, B.J. Say und S.F. Tanner, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 174 (1980).

119) A. Naito, S. Ganapathy, K. Akasaka und C.A. McDowell, J. Chem. Phys. 74, 3190 (1981); A. Naito, S. Ganapathy und C.A. Mc Dowell, J. Chem. Phys. 74, 5393 (1981).

120) A. Naito, S. Ganapathy und C.A. McDowell, J. Magn. Reson. 48, 367 (1982).

121) K. Albert, A. Bruns, H. Förster und U. Kunze, Angew. Chem., in Vorbereitung.

122) U. Kunze, W. Hiller, H. Jawad und A. Bruns, unveröffentlichte Ergebnisse.

123) U. Kunze, A. Bruns und D. Rehder, J. Organomet. Chem. 268, 213 (1984).

124) U. Kunze und A. Bruns, Z. Naturforsch., z. Veröff. angenommen.

125) I. Bernal, J.L. Atwood, F. Calderazzo und D. Vitali, Gaz. Chim. Ital. 106, 971 (1976).

126) F. Calderazzo, D. Vitali, R. Poli, J.L. Atwood, R.D. Rogers, J.M. Cummings und I. Bernal, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1004 (1981).

127) J.L. Atwood, J.K. Newell, W. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, J.P. Mavani und D. Vitali, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 441 (1976); J. Chem. Dalton Trans. 1189 (1978).

128) O.J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann und W.S. Sheldrick, Angew. Chem. 95, 1003 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 984 (1983).

129) D. Vitali und F. Calderazzo, Gaz. Chim. Ital. 102, 587 (1972).

130) F. Calderazzo, I.P. Mavani, D. Vitali, I. Bernal, J.D. Korp und J.L. Atwood, J. Organomet. Chem. 160, 207 (1978).

131) E.W. Abel und M.O. Dunster, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 98 (1973).

132) R.J. Angelici, F. Basolo und A.J. Poe, J. Am. Chem. Soc. 85, 2215 (1963).

133) D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Keçeci, H. Schmidt und M. Siewig, Z. Naturforsch. 37b, 631 (1982).

134) S. Fujiwara, F. Yjima und A. Yamasaki, J. Magn. Reson. 1, 203 (1969).

135) R.G. Kidd, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, A, 10, 1 (1980).

136) D. Rehder, Magn. Reson. Rev. 9, 125 (1984).

137) R. Talay und D. Rehder, Inorg. Chim. Acta 77, L 175 (1983).

138) R. Talay und D. Rehder, J. Organomet. Chem. 262, 25 (1984).

139) F. Calderazzo, E.A.C. Lucken und D.F. Williams, J. Chem. Soc. A, 154 (1967).

140) S. Dysart, I. Georgii und B.E. Mann, J. Organomet. Chem. 213, C 10 (1981).

141) U. Kunze und A. Bruns, J. Organomet. Chem., in Vorbereitung.

142) R.J. Angelici und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 84, 2495 (1965).

143) R.H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 841 (1973).

144) F. Basolo und R.G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

145) Th. Hättich, Dissertation, Univ. Tübingen 1982.

146) K.F. Purcell und J.C. Kotz, Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, Philadelphia - London - Toronto 1977.

147) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

148) C.P. Krieg, Dissertation, Univ. Tübingen 1984.

149) W. Peters und G. Hägele, Z. Naturforsch. 38b, 96 (1983).

150) P.S. Pregosin und R.W. Kunz, ^{31}P und ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes (NMR, Basic Principles and Progress 16, 46 ff; Herausg.: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg - New York 1979.

151) G.M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience, New York - London - Sydney - Toronto 1972.

152) D. Rehder und H. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 333 (1974); H. Schmidt und D. Rehder, Trans. Met. Chem. 5, 214 (1980).

153) G.T. Andrews, I.J. Colquhoun, W. McFarlane und S.O. Grim, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2353 (1982).

154) A.F. Masters, G.E. Bossard, T.A. George, R.T.C. Brownlee, M.J. O'Connor und A.G. Wedd, Inorg. Chem. 22, 908 (1983).

155) G.M.Gray, Inorg. Chim. Acta 81, 157 (1984).

156) E.C. Alyea und A. Somogyvari, Chem. Uses Molybd., Proc. 4th Int. Conf. Golden (Colorado), S. 46 (1982).

157) A. Keçeci und D. Rehder, Z. Naturforsch. 36b, 20 (1981).

158) D. Rehder, V. Pank, U. Kunze und A. Bruns, Inorg. Chim. Acta, z. Veröff. eingereicht.

159) R. Freeman, G.R. Murray und R.E. Richards, Proc. Soc. London, Ser. A 242, 455 (1957).

160) D. Wittenberg und H. Gilman, J. Org. Chem. 23, 1064, (1958).

161) W. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 449, 227 (1926).

162) F.G. Mann, I.T. Millar und F.H.C. Stewart, J. Chem. Soc. 2833 (1954).

163) M. Rauhut und H.A. Currier, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

164) H. Köhler und A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem Ges. 10, 816 (1877); A. Michaelis und C. Panek, Liebigs Ann. Chem. 212, 203 (1882).

165) W. Hieber und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

166) H.E. Podall, J.H. Dumm und H. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

167) H.C. Kaufmann, Handbook of Organometallic Compounds, S. 1514, D. van Nostrand Company Inc., Princeton 1961.

168) R.B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, S. 174, Academic Press, New York und London 1965.

169) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1950 ff., F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.

170) W. Schöniger, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

171) A. Dirschel und F. Erne, Mikrochim. Acta 1961, 866.

172) F. Vieböck, Ber. Dtsch. Chem Ges. 63, 3207 (1930).

173) T. Leipert, Mikrochem., Pregl-Festschrift, 1929, 266.

174) E. Wagner, Mikrochim. Acta 1957, 19.

175) Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 mit angeschlossenem PDP-Rechner, Firma Enraf-Nonius, Delft.

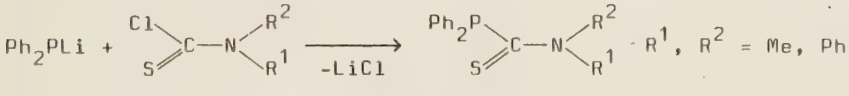
176) MULTAN 11/82, Peter Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.

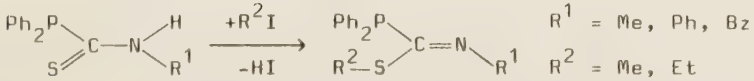
177) Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz and Associates, Inc., College Station, Texas 77840, und Enraf-Nonius, Delft.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Gegensatz zu Thioacylamiden und -imiden, für die in zahlreichen Fällen E/Z-Isomerie beobachtet wurde, ergaben ausführliche spektroskopische Untersuchungen an sekundären Phosphinothioformamiden, ihren P=S- und P=O-Derivaten sowie den davon abgeleiteten Komplexen bisher keinen Hinweis auf Stereoisomerie.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals über das Verhalten der noch wenig bekannten tertiären Phosphinothioformamide sowie der konstitutionsisomeren Phosphinothioformimidoester gegenüber Koordinationserweiterung am Phosphor durch Verschwefelung, Oxidation oder Metallkoordination berichtet. Die tertiären Phosphinothioformamide werden durch Umsetzung von Thiocarbamoylchloriden mit Alkaliphosphiden gewonnen, die Thioformimidoester durch Alkylierung der sekundären Thioamide.





Wie IR- und NMR-spektroskopisch belegt wird, nehmen die Verbindungen einheitlich die Z-Konfiguration ein.

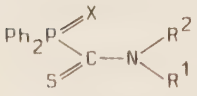
Durch Umsetzung des Benzyldiphenylphosphin-Carbanions mit Methylisothiocyanat gelang erstmals die Synthese eines

chiralen Phosphinothioacetamids.

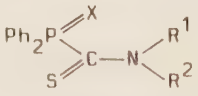
(TMEDA: Tetramethylethylendiamin)

Die Signalverdopplung in den ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren weist auf E/Z-Isomerisierung in Lösung hin.

Im Gegensatz zu den tertiären Phosphinothioformamiden und isomeren Thioformimidoestern mit dreibindigem Phosphor liegen ihre P=S- und P=O-Derivate in Lösung als E/Z-Isomerengemische vor. Dies führt zu einer Verdopplung der relevanten Signalsätze in den IR- und NMR-Spektren (IR: ν(C=N); ^{1}H- und ^{13}C-NMR: $-NR^1R^2$ bzw. $=N-R^1$ und $-S-R^2$; ^{31}P-NMR: $-PPh_2$).



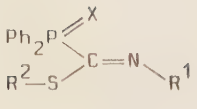
(Z)



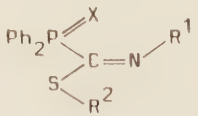
(E)

R^1 = Ph, R^2 = Me

X = S, O



(Z_{sp})



(E_{ap})

R^1 = Me, Ph, Bz

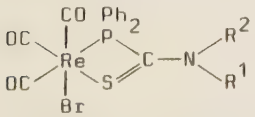
R^2 = Me, Et

Die Kristallstrukturbestimmung des S-Methyl-1-(diphenylthiophosphoryl)-N-methylthioformimidoesters zeigt, daß im Festkörper nur das Z-Isomere in der syn-periplanaren Konformation vorliegt. Dieses Ergebnis wird durch Tieftemperatur-^{1}H- und -^{31}P-NMR Messungen bestätigt. Die Freien Aktivierungsenthalpien für die Rotation um die C-N-Bindung der Phosphinothio-

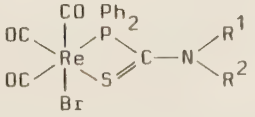
formamide bzw. -thioformimidoester lassen sich anhand von ^{1}H-NMR-Koaleszenzmessungen bestimmen und liegen bei $\Delta G^{\ddagger}$ = 70-90 kJ·mol^{-1}.

In den ^{13}C-NMR-Spektren der Phosphinsulfide und -oxide fällt ein starker Trend zur Angleichung von cis- und trans-$^{3}J_{PC}$-Kopplungen auf, der bei den Amiden zu sehr kleinen, bei den Imiden dagegen zu gleichmäßig großen Kopplungskonstanten geht. Dieser Effekt ist jedoch nicht auf eine Verdrillung der Thioamidebene zurückzuführen, wie durch Röntgenstrukturanalyse des 1-(Diphenylthiophosphoryl)-N,N-dimethylthioformamids belegt wird.

Die Halogentricarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe der tertiären Phosphinothioformamide und Thioformimidoester weisen faciale Konfiguration mit P,S-Koordination der Liganden auf. Während die IR- und NMR-Spektren der Manganverbindungen keinen Hinweis auf E/Z-Isomerisierung der Liganden bieten, findet man in den NMR-Spektren der Rheniumkomplexe partielle Signalverdopplungen, die auf E/Z-Isomerisierung in Lösung zurückzuführen sind.



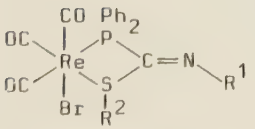
(Z)



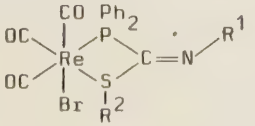
(E)

R^1 = Me, Ph

R^2 = Me



(Z)



(E)

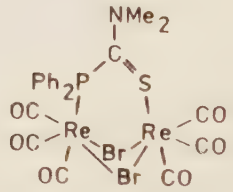
R^1 = Me, Ph

R^2 = Me

Wie bei der Koordinationserweiterung des Phosphors am freien Liganden durch Verschwefelung oder Oxidation, so zeigt sich auch bei der Metallkoordination ein Nivellierungseffekt für die cis-/trans-$^3J_{PC}$-Kopplungen.

Mehrkernige Mangan- und Rheniumkomplexe mit Phosphinothioformamiden in verbrückender Position waren bisher nur von den P=S- und P=O-Derivaten der anionischen Liganden bekannt. Durch Verwendung des sehr reaktiven Komplexes $(\mu\text{-Br})_2Re_2(CO)_6(THF)_2$ konnte erstmals ein P,S-verbrückter, zweikerniger Rheniumkomplex mit neutralem, tertiärem Phosphinothioformamid-Liganden dargestellt werden.

$$(\mu\text{-Br})_2Re_2(CO)_6(THF)_2 \xrightarrow[-2\ THF]{+Ph_2PC(S)NMe_2}$$

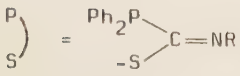


Die ^{55}Mn-NMR-Spektren der Halogentricarbonylmangan-Komplexe belegen die Empfindlichkeit des ^{55}Mn-Kerns auf unterschiedliche Ligandeneinflüsse. So bewirkt der Übergang vom Thioamid- zum Thioimid-Ligand eine deutliche Tieffeldverschiebung des ^{55}Mn-Signals.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden Tetracarbonylmetall-Chelatkomplexe des Mangans und Rheniums mit anionischen Phosphinothioformimidat-Liganden auf ihr Verhalten gegenüber CO-Substitution durch phosphororganische Liganden untersucht. Der Verlauf der Substitution hängt stark von sterischen und elektronischen Faktoren ab. Im allgemeinen entsteht zunächst das faciale Isomere, das sich dann in das räumlich günstigere

meridionale Isomere mit L trans zum Chelat-Phosphor umlagert.

facial meridional



M = Mn: R = Me, Ph

M = Re: R = Me

L = PPh_3, PCy_3, PEt_3, Ph_2PMe, $HPPh_2$, $ClPPh_2$, $P(OPh)_3$, $P(OMe)_3$

Für Liganden mit hohem Raumanspruch (großem Tolman-Parameter θ) wie PPh_3 und PCy_3 beobachtet man am kleineren Mangan-zentrum nur die meridionalen Substitutionsprodukte. Die sterisch weniger belasteten Rheniumkomplexe bevorzugen dagegen generell die faciale Anordnung, die der hohen π-Acidität der CO-Liganden besser Rechnung trägt. Nur mit Trimethylphosphit, das einen sehr kleinen Tolman-Parameter besitzt, ist am reaktiveren Mangankomplex ein Disubstitutionsprodukt mit all-cis-Konfiguration zugänglich.

Die ^{55}Mn-NMR-Spektren zeigen, daß der Übergang vom meridionalen zum facialen Substitutionsprodukt eine Entschirmung des ^{55}Mn-Kerns verursacht, die durch Zweitsubstitution noch verstärkt wird.

L E B E N S L A U F

Andreas Bruns

17.03.1956	geboren in Spenge/Westfalen
	Eltern: Dr. med. Dieter Bruns
	Helga, geb. Lübke
20.03.1981	Heirat mit Martina, geb. Ulrich
1963-1964	Grundschule Schwäbisch Hall-Steinbach
1964-1966	Grundschule Schwäbisch Hall-Rollhof
1966-1975	Gymnasium bei St. Michael, Schwäbisch Hall
	Reifezeugnis vom 10.06.1975
1975-1982	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
Juli 1979	Diplom-Vorexamen
März 1982	Diplom-Hauptexamen
April 1982- Nov. 1982	Diplomarbeit: "Darstellung und spektroskopische Untersuchung der isomeren Diphenylphosphinothioimidoester und -thioformamide"
Dez. 1982- Dez. 1984	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Kunze am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Stereoisomerie und Koordinationschemie von Phosphinothioformamiden, -thioformimidoestern und -thioformimidaten"
seit Jan. 1983	Wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im Anorganisch-Quantitativen Praktikum

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Gauglitz -

F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack -

D. Krug - U. Kunze - E. Lindner - I.P. Lorenz -

H. Mauser - H. Oberhammer - D. Oelkrug -

H. Pauschmann - G. Pausewang - A. Rieker - W. Rundel -

V. Schurig - F.F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle -

H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.